

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.618:631.453:574.23

ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВЫБРОСАМИ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЧИЛИ: РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕСЯТИЛЕТНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2021 г. А. Неаман^а, *, К. Янъез^б

^аИнститут аграрной инженерии и почв, Факультет сельскохозяйственных и пищевых наук, Южный университет Чили, Вальдивия, Чили

^бИнститут биологии, Папский католический университет Вальпараисо, Вальпараисо, Чили

*e-mail: alexander.neaman@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Обобщены авторские исследования по фиторемедиации почв на техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного предприятия в области Вальпараисо центрального района Чили за десятилетний период. Проанализирован риск воздействия загрязненной почвы на здоровье населения. Рассмотрены фитостабилизация и фитоэкстракция как основные методы фиторемедиации почв. Установлено, что устранение лимитирующих факторов роста растений путем внесения в почву мелиорантов привело к самопроизвольному восстановлению растительности на исследованной техногенно загрязненной территории вокруг медеплавильного предприятия. Показано, что однократное внесение мелиорантов (известки или смеси известки и компоста) позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение 6 лет. Отмечено, что недостатком метода фитоэкстракции является длительное время, необходимое для извлечения металлов из почвы. Практическая реализация метода фитоэкстракции невозможна из-за отсутствия растений-гиперакумуляторов меди в Чили.

Ключевые слова: иммобилизация металлов *in situ*, фитостабилизация, фитоэкстракция, медь, Dystric Arenosols (Toxic)

DOI: 10.31857/S0032180X2112008X

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы, связанные с работой предприятий цветной металлургии, широко распространены в мире. Основное негативное воздействие таких предприятий заключается в их атмосферных выбросах, содержащих подкисляющие компоненты и тяжелые металлы [1, 2, 7, 8]. Хотя термин “тяжелые металлы” очень широко используется в литературе, он не рекомендован Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) [16], поэтому далее будет использоваться термин “металлы”. В кислой среде металлы более растворимы, что обуславливает их высокую фитотоксичность в почве [18]. В результате в импактных зонах предприятий цветной металлургии образуются техногенные пустоши с крайне низким проективным покрытием растительности.

Образование одной из таких техногенных пустошей обусловлено деятельностью медеплавильного предприятия (32°45'54" S, 71°28'57" W) в области Вальпараисо центрального района Чили,

расположенного на побережье Тихого океана в 40 км к северу от г. Вальпараисо. Экосистема вблизи медеплавильного предприятия с 1964 по 1992 г. подвергалась воздействию атмосферных выбросов соединений серы (>60000 т SO₂/год) и частиц, богатых металлами. В исследованиях показано, что валовое содержание меди в верхних горизонтах почв в импактной зоне комбината достигло 2000 мг/кг, в то время как фоновое содержание меди 100–134 мг/кг [42]. Валовое содержание других элементов в импактной зоне комбината также значительно повышено (табл. 1). При этом почвы были подкисленными (pH 4.4–5.9 при фоновых значениях pH 6.8–8.3) и сильно эродированными [42].

В результате модернизации производства, начиная с 1992 г., атмосферные выбросы значительно снизились (<14650 т/год SO₂ и <48 т/год As), что соответствует требованиям современного законодательства [30]. Однако восстановление растительности затруднено из-за токсичного уровня содержания металлов в загрязненной почве [18].

Таблица 1. Концентрации As, Pb, Cu и Cd в почве и пыли в импактной, буферной и фоновой зонах на разных расстояниях от медеплавильного завода (1–2, 5–6 и 8–17 км соответственно). Показаны медианные значения, диапазоны (в скобках) и объем выборок (*n*)

Элемент	Концентрация элемента, мг/кг		
	фоновая зона	буферная зона	импактная зона
As в почве	13 (5.7–34) <i>n</i> = 16	13 (8.2–28) <i>n</i> = 44	22* (6.4–137) <i>n</i> = 34
As в пыли	47 (0.3–196) <i>n</i> = 18	43 (1.5–162) <i>n</i> = 36	76 (8.7–761) <i>n</i> = 29
Pb в почве	33 (13–75) <i>n</i> = 19	46** (14–198) <i>n</i> = 44	48** (18–362) <i>n</i> = 33
Pb в пыли	76 (25–175) <i>n</i> = 18	82 (31–260) <i>n</i> = 36	160*** (22–1884) <i>n</i> = 29
Cu в почве	105 (29–301) <i>n</i> = 19	259*** (22–1570) <i>n</i> = 44	474*** (29–4341) <i>n</i> = 34
Cu в пыли	530 (246–2296) <i>n</i> = 18	1214*** (188–3556) <i>n</i> = 36	3096*** (443–8358) <i>n</i> = 29
Cd в почве	1.9 (0.60–2.6) <i>n</i> = 19	2.1* (1.2–5.0) <i>n</i> = 44	2.2** (1.4–7.7) <i>n</i> = 34
Cd в пыли	1.2 (0.25–9.7) <i>n</i> = 18	1.2 (0.08–50) <i>n</i> = 36	3.9** (0.1–404) <i>n</i> = 28

Примечание. Статистически значимая разница между импактной/буферной зоной и фоновой зоной по критерию Манна-Уитни (* $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$; *** $p \leq 0.001$).

Кроме того, обширная эрозия почв привела к уменьшению содержания органического вещества в верхних горизонтах и снижению плодородия почв, что в сочетании с полусухим климатом определило сложные условия произрастания растений.

Фиторемедиация – один из методов ремедиации загрязненных металлами почв, который применяется *in situ* и не требует проведения земляных работ или транспортировки почвы. Затраты на фиторемедиацию на несколько порядков меньше по сравнению с другими методами (например, отвердеванием, промывкой почвы и термической обработкой) [17]. По этой причине фиторемедиация считается экономически эффективным методом ремедиации загрязненных металлами почв [3, 4].

В настоящей работе обобщены результаты авторских исследований за десятилетний период по фиторемедиации почв на техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного пред-

приятия в области Вальпараисо центрального района Чили. Проанализирован риск загрязнения почв для здоровья населения и рассмотрены фитостабилизация и фитоэкстракция как основные методы фиторемедиации почв [3, 4].

ЗАГРЯЗНЕННАЯ ПОЧВА И ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ

В последнее время уделяется заметное внимание вторичным источникам загрязнения, например, техногенно загрязненным территориям вокруг металлургических предприятий, способных стать источником неконтролируемого загрязнения атмосферы и гидросферы. Однако разработка программ восстановления окружающей среды во всем мире затруднена из-за экономических ограничений. Учитывая, что неопределенность должна быть максимально сокращена, программа ремедиации почв должна основываться на доказанном риске загрязненной почвы для здоровья населения.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Спирмена (r) между концентрацией определенного элемента в волосах/ногтях на ногах и хроническим ежедневным потреблением этого элемента. В качестве пути воздействия рассматривалось случайное проглатывание почвы или пыли

Элемент	r (волосы)	r (ногти на ногах)
As в почве	0.43	0.57
As в пыли	0.46	0.46
Pb в почве	н.з.*	0.39
Pb в пыли	0.27	0.41
Cu в почве	н.з.	0.39
Cu в пыли	н.з.	0.51
Cd в почве	н.з.	0.59
Cd в пыли	н.з.	н.з.

* н.з. — корреляция не является статистически значимой ($p > 0.05$).

Биомаркерами воздействия металлов на здоровье населения могут служить биологические образцы человека (кровь, моча, волосы и ногти). Рядом авторов обнаружена статистически значимая корреляция между концентрацией определенного металла в биологических образцах человека и его концентрацией в почве [38]. Во многих исследованиях для биомониторинга длительного воздействия металлов использовались волосы и ногти [39].

Основываясь на этих аргументах, в исследовании [10] была изучена взаимосвязь концентрации металлов в волосах/ногтях и ежедневным потреблением металлов населением техногенно загрязненной территории вблизи медеплавильного предприятия в области Вальпараисо. В исследовании приняли участие 205 человек (134 взрослых и 71 детей). Расчет хронического ежедневного потребления металлов населением проводили в соответствии с рекомендациями Агентства по охране окружающей среды США [46].

На основе пространственного распределения металлов в исследуемой зоне [42] были выбраны населенные пункты, расположенные на разном расстоянии от завода. В целом, в импактной зоне наблюдалось статистически значимое увеличение концентрации элементов в почве по сравнению с фоновой зоной (табл. 1). В некоторых случаях концентрация элементов в буферной зоне также была значительно больше, чем в фоновой зоне.

Общеизвестно, что дети могут проглатывать почву, например, облизывая грязные руки. Около 10% детей проглатывают примерно 200 мг почвы в день, в то время как только очень немногие дети

съедают значительное количество почвы [13]. Однако в исследовании авторов [10] были использованы рекомендации Агентства по охране окружающей среды США [47], согласно которым количество проглоченной почвы — 50 мг/день для детей и 20 мг/день для взрослых. Также был учтен показатель проглатываемой пыли (60 мг/день для детей и 30 мг/день для взрослых) [47].

Была обнаружена статистически значимая связь между концентрацией элементов в волосах/ногтях на ногах и предполагаемым хроническим ежедневным потреблением элементов (табл. 2). Согласно нашим результатам, ногти на ногах предпочтительнее волос в качестве биомаркеров воздействия элементов. В свою очередь, содержание мышьяка в волосах/ногтях показало лучшую корреляцию по сравнению с другими элементами. В исследовании [39] также заключили, что для диагностики мышьяка наиболее подходящим биомаркером являются волосы, а для диагностики меди, кадмия и свинца они подходят меньше. Несмотря на то, что корреляции были слабыми, они подтверждают, что загрязненная почва и пыль могут негативно воздействовать на здоровье населения на исследованной территории.

Таким образом, необходимы широкомасштабные программы восстановления растительного покрова на техногенно загрязненных и деградированных почвах исследуемых территорий. Кроме того, восстановление растительности уменьшает эрозию почвы [11], улучшает качество воздуха [43], уменьшает миграцию металлов [44], уменьшает воздействие пыли, богатой металлами, на здоровье населения [12], а также улучшает эстетическую ценность территорий, лишенных растительного покрова до фиторемедиации [23].

ФИТОСТАБИЛИЗАЦИЯ

Фитостабилизация предполагает использование растений, устойчивых к высоким концентрациям металлов и способных к их накоплению в подземных органах [3, 4]. Растения способствуют иммобилизации металлов *in situ* путем их абсорбции корневыми системами и выделения органических веществ, хелатирующих ионы металлов в ризосфере [28].

При фитостабилизации в почву можно добавлять различные органические и/или неорганические материалы, которые далее будем называть “мелиорантами”. Использование мелиорантов (и протекающие при этом реакции адсорбции и/или осаждения) уменьшает содержание биодоступных металлов в почве. Таким образом, металлы не удаляются из почвы, а переходят в менее растворимую форму. Снижение растворимости, в свою очередь, уменьшает доступность металлов для растений и почвенных организмов.

Кроме того, мелиоранты улучшают другие почвенные условия, лимитирующие рост растений, такие как дефицит элементов питания, недостаточная активность микробного сообщества, неблагоприятные физические характеристики и др. [40, 41].

МИНИМАЛЬНОЕ ВМЕШАТЕЛЬСТВО

После внесения мелиорантов в почву используют два подхода восстановления растительного покрова на деградированных почвах. Первый – активная рекультивация с посевом и/или посадкой растений [40, 41]. Второй предполагает самопроизвольное развитие растений из естественного банка семян почвы, и/или семян, распространяющихся воздушным путем, и/или при регенерации оставшихся в почве растений. Такое развитие растений, происходящее после внесения мелиорантов в почву, можно назвать спонтанной реколонизацией растительности или триггерным естественным восстановлением.

По результатам полевых исследований [15], растительный покров и наземная биомасса были одинаковыми при активной рекультивации и самопроизвольном восстановлении растительности. При этом важно отметить, что опытные участки в начале исследования были вспаханы. То есть, растительный покров отсутствовал как на участках, предназначенных для активной рекультивации, так и на участках для самопроизвольного восстановления растительности. Растительный покров и наземная биомасса были определены в конце вегетационного периода (спустя 9 месяцев после начала эксперимента). На исследуемых участках, предназначенных для самопроизвольного восстановления растительности, преобладали два вида растений: калифорнийский мак (*Eschscholzia californica* Cham., Papaveraceae), многолетнее растение в фазе цветения, и райграс пастбищный (*Lolium perenne* L., Poaceae), многолетнее растение в фазе колошения.

Таким образом, активное культивирование растений не является необходимым для исследованной территории. Другое полевое исследование, проведенное на той же территории [45], подтвердило, что устранение почвенных лимитирующих факторов для роста растений путем внесения мелиорантов в почву привело к самопроизвольному восстановлению растительного покрова. Такой подход минимального вмешательства является предпочтительным, потому что он способствует естественной сукцессии растительности [25] и уменьшает затраты, присущие методом активного культивирования растений, что немало важно в случае применения фиторемедиации на обширной территории.

ИЗВЕСТЬ И КОМПОСТ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕЛИОРАНТЫ

В данном разделе обобщены результаты полевых экспериментов по использованию извести (6.7 т/га) и компоста (133 т/га) для спонтанной реколонизации почв растениями на изученной техногенно загрязненной территории вблизи металлургического предприятия [15, 45]. Мелиоранты были заделаны в верхний слой почвы (0–5 см). Валовое содержание меди в данном слое почвы составило 109–920 мг/кг [15] и 133–428 мг/кг [45]. Почва содержала 82% песка, 10% пыли и 8% глины. Данная почва классифицирована как Dystric Agenesols (Toxic) [22].

В работе [45] применение извести и/или компоста уменьшало активность ионов Cu^{2+} в почвенном растворе и концентрацию обменной меди в почве в результате эффективной иммобилизации меди в верхнем почвенном слое (табл. 3). Кроме того, добавление компоста к деградировавшей почве значительно увеличивало содержание органического вещества, влагоудерживающую способность почвы и концентрацию питательных веществ, доступных для растений.

Несмотря на благоприятное влияние извести на свойства почв, ее применение не повлияло на рост растений по сравнению с контролем (табл. 4). Напротив, применение компоста либо смеси извести и компоста (далее известь + компост) значительно увеличило проективное покрытие и наземную биомассу растений. Ответные реакции растений положительно коррелировали с содержанием питательных веществ и влагоудерживающей способностью почвы [15, 45]. При этом другие химические характеристики почвы (валовое содержание меди, цинка, свинца и мышьяка, содержание органического вещества, pCu^{2+} , содержание обменной меди и pH) не влияли на рост растений. Эти данные согласуются с исследованием [18], в котором показано, что низкая доступность азота в почве была основным фактором, лимитирующим рост растений, тогда как pH почвы и высокое содержание меди – вторым и третьим факторами соответственно.

МОНИТОРИНГ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ФИТОСТАБИЛИЗАЦИИ

Даже если доказана эффективность того или иного мелиоранта для уменьшения доступности металлов в почвах, неясно, может ли это состояние быть устойчивым, особенно в тех случаях, когда происходит изменение свойств почвы (например, изменение pH, содержания органического вещества и др.). В зависимости от задействованных механизмов изменения свойств почвы, мелиоранты могут оказывать различное влияние на устойчивость результатов фитостабилизации [33]. По этим

Таблица 3. Влияние мелиорантов на химические характеристики верхнего слоя почвы (0–5 см, $n = 3$) на экспериментальных участках (при валовом содержании меди в данном слое почвы 133–428 мг/кг)

Показатель	Вариант			
	контроль	известь	компост	известь + компост
pH	4.5 ± 0.1 a	8.1 ± 0.0 b	7.3 ± 0.1 b	8.0 ± 0.1 b
pCu ²⁺	4.4 ± 0.2 a	9.1 ± 0.7 b	9.4 ± 0.8 b	9.8 ± 0.7 b
Обменная Cu, мг/кг	33 ± 16 a	0.3 ± 0.2 b	1.4 ± 0.6 b	1.5 ± 0.5 b
Орг. вещество, %	1.0 ± 0.3 a	0.8 ± 0.3 a	2.8 ± 1.0 b	3.0 ± 0.5 b
Доступный N, мг/кг	15 ± 1.0 a	13 ± 2.4 a	42 ± 12 b	42 ± 5.4 b
Доступный P, мг/кг	30 ± 3.6 a	29 ± 6.6 a	114 ± 33 b	117 ± 17 b
Доступный K, мг/кг	0.4 ± 0.0 a	0.3 ± 0.0 a	1.9 ± 0.2 b	1.6 ± 0.2 b
ППВ, % массовый	33 ± 0.6 a	33 ± 0.6 a	39 ± 2.4 b	39 ± 0.6 b

Примечание. ППВ – предельная полевая влагоемкость. Здесь и далее приведены средние значения и стандартные отклонения. Различные буквы в одной строке указывают на значимые различия между вариантами ($p < 0.05$). Концентрацию обменной меди определяли с использованием раствора 0.1 М KNO₃ в качестве экстрагента. Активность Cu²⁺ в этом экстракте определяли с помощью ионоселективного электрода [35]. $pCu^{2+} = -\lg[Cu^{2+}]$, где $[Cu^{2+}]$ – активность ионов Cu²⁺ в почвенном растворе; более высокое значение pCu²⁺ означает более низкую активность ионов Cu²⁺.

Таблица 4. Влияние мелиорантов на проективное покрытие растительного покрова ($n = 3$), сухую биомассу надземных органов растений ($n = 3$) и репродукцию навозного червя *Eisenia fetida* ($n = 12$) в первый год проведения эксперимента (2009)

Вариант	Покрытие, %	Биомасса, кг/га	Кокконы	Ювенильные особи
Контроль	36 ± 22 a	337 ± 247 a	3.1 ± 3.6 a	5.0 ± 5.3 a
Известь	56 ± 16 a	582 ± 28 a	3.0 ± 2.8 a	5.1 ± 3.8 a
Компост	95 ± 8.1 b	2516 ± 377 b	11 ± 6.7 b	17 ± 13 b
Известь + компост	99 ± 2.3 b	2630 ± 767 b	4.8 ± 4.5 a	15 ± 11 b

Примечание. Различные буквы в колонке означают значимые различия между вариантами ($p < 0.05$).

причинам многие результаты исследований по иммобилизации металлов в почвах свидетельствуют о важности долгосрочных полевых экспериментов для оценки эффективности используемых мелиорантов.

В полевом исследовании, проведенном авторами в 2015 г. [33], сделана оценка устойчивости результатов, полученных в 2009 г. [15], после внесения мелиорантов в почву. В условиях полусасушливого климата центрального района Чили значение pH почвы оставалось нейтральным (pH 7.1–7.4) через 6 лет после однократного применения мелиорантов. Напротив, содержание органического вещества в почве уменьшилось с 5.2 до 2.4% через 6 лет после внесения компоста, однако оно все же было больше, чем в контроле (1.4%).

В 2009 г. внесение смеси известь+компост являлось оптимальным вариантом обработки для роста растений (табл. 5). Несмотря на значительное уменьшение содержания органического вещества в 2015 г. по сравнению с 2009 г., растительный покров оставался наилучшим в этом варианте и в 2015 г. Это говорит о том, что добавление

органического вещества было важным в начале процесса восстановления растительного покрова и позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение 6 лет. Таким образом, нет необходимости дополнительно внесения мелиорантов.

В то же время различие в биомассе надземных органов между 2009 и 2015 гг. объясняемо годовой вариабельностью дождей [33]. В другом исследовании межгодовые колебания биомассы на техногенно-загрязненной территории являлись результатом различий в количестве осадков в условиях полусасушливого климата в Испании [34]. Аналогичным образом, количество осадков определяет реакцию экосистем в условиях полусасушливого климата [14, 32].

Долгосрочные результаты показывают, что однократное внесение мелиорантов (извести или извести + компоста) является достаточным для устойчивого восстановления растительного покрова на изученной техногенно загрязненной территории. В условиях полусасушливого климата центрального района Чили нет необходимости повторного внесения мелиорантов. Одна-

Таблица 5. Влияние мелиорантов и продолжительности эксперимента на проективное покрытие растительного покрова ($n = 12$) и сухую биомассу надземных органов растений ($n = 36$ в 2009 г. и $n = 6$ в 2015 г.)

Вариант	Проективное покрытие, %		Сухая биомасса, кг/га	
	2009	2015	2009	2015
Контроль	53 ± 22 а А	51 ± 19 а А	683 ± 702 а А	170 ± 242 а А
Известь	58 ± 22 а А	61 ± 18 а В	891 ± 754 а А	342 ± 242 а А
Известь + компост	82 ± 14 а В	82 ± 13 а С	4457 ± 4338 а В	625 ± 368 а А

Примечание. Различные строчные буквы в строке означают значимые различия между годами для определенного варианта ($p < 0.05$), в то время как различные заглавные буквы в колонке означают значимые различия между вариантами для определенного года ($p < 0.05$). Детальное описание методологии эксперимента приведено в работах [15, 33].

ко исследования на Кольском полуострове показывают, что однократного внесения извести недостаточно для устойчивого восстановления растительного покрова на техногенно загрязненных территориях вблизи медно-никелевых металлургических комбинатов [5, 6]. Таким образом, устойчивость эффекта однократного внесения извести зависит от климатических условий. При промывном водном режиме могут быть необходимы периодические внесения извести для поддержания эффекта фитостабилизации.

КОМПОСТНЫЙ ЧЕРВЬ – БИОИНДИКАТОР ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Иммобилизация металлов – необходимое условие эффективности технологии фитостабилизации. В свою очередь, основной критерий успешности иммобилизации металлов *in situ* – уменьшение их токсического действия на живые организмы [26, 27]. Хотя восстановление функционирования почвенных организмов – одно из преимуществ иммобилизации металлов *in situ* [29], в предыдущих исследованиях почвенным организмам уделялось лишь незначительное внимание.

В одном из полевых исследований [31] был использован компостный червь *Eisenia fetida* [21] в качестве биоиндикатора эффективности внесения извести и компоста для иммобилизации металлов в исследованных почвах. Применение извести не повлияло на размножение дождевого червя по сравнению с контролем, тогда как применение компоста увеличило содержание коконов и ювенильных особей в почве. Таким образом, обработка почвы компостом увеличила размножение дождевого червя, то есть была эффективной для улучшения качества загрязненной почвы.

ФИТОЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ ИЗ ПОЧВЫ

Фитоэкстракция – метод ремедиации почвы, в котором для извлечения металлов из загрязненных почв используются растения [3, 4]. Для этого необходимы растения, устойчивые к высоким

концентрациям металлов и способные к повышенной их аккумуляции в надземных органах. Однако важно отметить, что практическая реализация метода фитоэкстракции лимитирована проблемами, связанными с размещением, хранением и переработкой загрязненной биомассы. Данная проблема до сих пор остается нерешенной [3, 4].

В работе [19] проведен поиск таких растений-гипераккумуляторов из местных видов в импактной зоне медеплавильного предприятия в области Вальпараисо. В случае меди растения с концентрацией меди >1000 мг/кг в сухой биомассе надземных органов – гипераккумуляторы [9]. Однако растения-гипераккумуляторы, список которых представлен в работе [36], не были обнаружены на исследуемой территории в Чили. Видом с наибольшим накоплением меди (614 мг/кг) оказался ослинник (*Oenothera picensis* Phil. ssp. *picensis*, Onagraceae), который был выбран в качестве потенциального вида для фиторемедиации в Чили, поскольку является легко размножающимся многолетним травянистым растением с высокой продуктивностью.

Успех процесса фитоэкстракции основан на способности отдельных видов растений извлекать интересующий металл из почвы и перемещать его в надземную биомассу. Биодоступность металлов в почве также является важным фактором, так как зачастую в почве концентрация биодоступной фракции является низкой, несмотря на высокие валовые содержания металлов. В таких условиях растения не способны к поглощению больших количеств металла, несмотря на способность к его повышенной аккумуляции. В подобных случаях, для увеличения биодоступности металлов в почве могут быть использованы биоразлагаемые хелаты. В исследовании [20] продемонстрировано, что использование биоразлагаемых хелатов – эффективный и экологически безопасный способ улучшения экстракции меди из почв с помощью *Oenothera picensis*. При обработке хелатами скорость экстракция меди из почвы этим видов достигала в среднем 212 г/(га год).

Длительное время, необходимое для фитоэкстракции металлов из почвы, является недостатком

данного метода, что может быть оценено с помощью простого расчета. Предположим следующие реалистические значения: плотность почвы — 1200 кг/м³, валовое содержание меди в почве — 1000 мг/кг, глубина накопления металла — 5 см [45]. В этом случае содержание меди в почве будет 600000 г/га. Если гипотетически предположить даже очень высокую скорость экстракции меди из почвы растениями — 1000 г/(га год) [24] — то потребуется 300 лет, чтобы сократить валовое содержание меди в почве наполовину. Хотя применение биоразлагаемых хелатов может улучшить экстракцию металла из почвы, необходимое время все же достаточно велико, что делает практическую реализацию метода фитоэкстракции невозможной из-за отсутствия растений-гипераккумуляторов меди в Чили. Таким образом, применение метода фитоэкстракции лимитировано длительным периодом, необходимым для извлечения металлов из почвы даже при использовании растений-гипераккумуляторов [37, 48].

ВЫВОДЫ

1. Устранение почвенных лимитирующих факторов для роста растений путем внесения мелиорантов в почву привело к самопроизвольному восстановлению растительности на исследованной техногенно загрязненной территории вокруг медеплавильного предприятия в области Вальпараисо центрального района Чили. Такой подход минимального вмешательства уменьшает затраты, присущие методам активного культивирования растений, что немаловажно в случае применения фиторемедиации на обширной территории.

2. Однократное внесение мелиорантов (известии или смеси известии и компоста) позволило создать самодостаточную систему, стабильную, по крайней мере, в течение шести лет. В условиях полусухого климата центрального района Чили нет необходимости повторного внесения мелиорантов.

3. Обработка почвы компостом способствовала размножению компостного червя *Eisenia fetida*. Таким образом, восстановление функционирования почвенных организмов — одно из преимуществ иммобилизации металлов *in situ* с помощью исследованных мелиорантов.

4. Недостатком метода фитоэкстракции является длительное время, необходимое для фитоэкстракции металлов из почвы. Практическая реализация метода фитоэкстракции невозможна из-за отсутствия растений-гипераккумуляторов меди в Чили.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность М.В. Слуквской, Г.Н. Копчик и двум анонимным рецензентам за

ценные замечания. Также авторы благодарят А.Л. Саврову за правку русского текста.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробейчик Е.Л., Кайгородова С.Ю. Многолетняя динамика содержания тяжелых металлов в верхних горизонтах почв в районе воздействия медеплавильного завода в период сокращения объемов его выбросов // Почвоведение. 2017. № 8. С. 1009–1024. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17080135>
2. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17070036>
3. Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1113–1130. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14070077>
4. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. <https://doi.org/10.1134/S1064229314090075>
5. Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е. Эффективность ремедиации техногенных пустошей вблизи комбината “Печенганикель” в Кольской субарктике // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1263–1273. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13100055>
6. Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е. Альтернативные технологии ремедиации техногенных пустошей в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2016. № 11. С. 1375–1391. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16090082>
7. Лягузова И.В. Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки // Экология. 2017. № 4. С. 250–260.
8. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании “Норильский никель” // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737–750.
9. Baker A., Brooks R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. a review of their distribution, ecology and phytochemistry // Biorecovery. 1989. V. 1. P. 81–126.
10. Berasaluce M., Mondaca P., Schuhmacher M., Bravo M., Sauvé S., Navarro-Villarroel C., Dovletyarova E.A., Neaman A. Soil and indoor dust as environmental media of human exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile // J. Trace Elements in Medicine and Biology. 2019. V. 54. P. 156–162.

11. *Bienes R., Marques M.J., Sastre B., García-Díaz A., Ruiz-Colmenero M.* Eleven years after shrub revegetation in semiarid eroded soils. Influence in soil properties // *Geoderma*. 2016. V. 273. P. 106–114.
12. *Bierkens J., Van Holderbeke M., Cornelis C., Torfs R.* Exposure Through Soil and Dust Ingestion // *Dealing with Contaminated Sites*. Dordrecht: Springer, 2011. P. 261–286.
https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6_6
13. *Calabrese E.J., Barnes R., Stanek E.J., Pastides H., Gilbert C.E., Veneman P., Wang X., Lasztyy A., KostECKI P.T.* How much soil do young children ingest: An epidemiologic study // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1989. V. 10. P. 123–137.
14. *Chang J., Ciais P., Viovy N., Soussana J.-F., Klumpp K., Sultan B.* Future productivity and phenology changes in European grasslands for different warming levels: implications for grassland management and carbon balance // *Carbon Balance and Management*. 2017. V. 12. P. 11.
15. *Córdova S., Neaman A., González I., Ginocchio R., Fine P.* The effect of lime and compost amendments on the potential for the revegetation of metal-polluted, acidic soils // *Geoderma*. 2011. V. 166. P. 135–144.
16. *Duffus J.H.* “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // *Pure and Appl. Chem.* 2002. V. 74. P. 793–807.
17. *Emenike C.U., Jayanthi B., Agamuthu P., Fauziah S.H.* Biotransformation and removal of heavy metals: a review of phytoremediation and microbial remediation assessment on contaminated soil // *Environ. Rev.* 2018. V. 26. P. 156–168.
18. *Ginocchio R.* Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 15–23.
19. *González I., Muena V., Cisternas M., Neaman A.* Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncavi valley, central Chile // *Revista Chilena de Historia Natural*. 2008. V. 81. P. 279–291.
20. *González I., Neaman A., Cortés A., Rubio P.* Effect of compost and biodegradable chelate addition on phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in Cu-contaminated acid soils // *Chemosphere*. 2014. V. 95. P. 111–115.
21. ISO 11268-2. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei* Genève, Switzerland: International Organization for Standardization, 2012. P. 21.
22. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106 Rome: Food and Agricultural Organization, 2015. 192 p.
23. *Ivanova L., Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Alekseeva S., Neaman A.* Ornamental plant cultivation using vermiculite-lizardite mining waste in the industrial zone of the Subarctic // *Green Technologies and Infrastructure to Enhance Urban Ecosystem Services*. SSC 2018. Springer, 2020. P. 199–204.
24. *Jiang L.Y., Yang X.E., He Z.L.* Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Elsholtzia splendens* // *Chemosphere*. 2004. V. 55. P. 1179–1187.
25. *Kozlov M.V., Zvereva E.L.* Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy // *Life in Extreme Environments*. Dordrecht: Springer, 2007. P. 69–97.
26. *Lwin C.S., Seo B.H., Kim H.U., Owens G., Kim K.R.* Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2018. V. 64. P. 156–167.
27. *Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R.H., Zhang Z.Q.* Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. V. 126. P. 111–121.
28. *Meier S., Alvear M., Borie F., Aguilera P., Ginocchio R., Cornejo P.* Influence of copper on root exudate patterns in some metallophytes and agricultural plants // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012. V. 75. P. 8–15.
29. *Mench M., Vangronsveld J., Beckx C., Ruttens A.* Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil // *Environ. Poll.* 2006. V. 144. P. 51–61.
30. Ministerio del Medio Ambiente. Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico. Decreto 28. Santiago, <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=1057059>: Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, 2013. P. 11.
31. *Neaman A., Huerta S., Sauvé S.* Effects of lime and compost on earthworm (*Eisenia fetida*) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the Puchuncaví Valley, Chile // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012. V. 80. P. 386–392.
32. *Padilla F.M., Miranda J.d.D., Armas C., Pugnaire F.I.* Effects of changes in rainfall amount and pattern on root dynamics in an arid shrubland // *J. Arid Environ.* 2015. V. 114. P. 49–53.
33. *Pardo J., Mondaca P., Celis-Diez J.L., Ginocchio R., Navarro-Villaruel C., Neaman A.* Assessment of revegetation of an acidic metal(loid)-polluted soils six years after the incorporation of lime with and without compost // *Geoderma*. 2018. V. 331. P. 81–86.
34. *Pérez de Mora A., Madejón P., Burgos P., Cabrera F., Lepp N.W., Madejón E.* Phytostabilization of semiarid soils residually contaminated with trace elements using by-products: Sustainability and risks // *Environ. Poll.* 2011. V. 159. P. 3018–3027.
35. *Rachou J., Gagnon C., Sauvé S.* Use of an ion-selective electrode for free copper measurements in low salinity and low ionic strength matrices // *Environ. Chem.* 2007. V. 4. P. 90–97.
36. *Reeves R.D., Baker A.J.M., Jaffre T., Erskine P.D., Echevarria G., van der Ent A.* A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements // *New Phytologist*. 2018. V. 218. P. 407–411.
37. *Robinson B.H., Anderson C.W.N., Dickinson N.M.* Phytoextraction: Where’s the action? // *J. Geochemical Exploration*. 2015. V. 151. P. 34–40.

38. *Semenova I.N., Rafikova Y.S., Khasanova R.F., Suyundukov Y.T.* Analysis of metal content in soils near abandoned mines of Bashkir Trans-Urals and in the hair of children living in this territory // *J. Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018. V. 50. P. 664–670.
39. *Skröder H., Kippler M., Nermell B., Tofail F., Levi M., Rahman S.M., Raqib R., Vahter M.* Major Limitations in Using Element Concentrations in Hair as Biomarkers of Exposure to Toxic and Essential Trace Elements in Children // *Environ. Health Perspect.* 2017. V. 125. P. 067021.
40. *Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L., Mosendz I., Novikov A.* Serpentine mining wastes-materials for soil rehabilitation in Cu-Ni polluted wastelands // *Soil Science*. 2018. V. 183. P. 141–149.
41. *Slukovskaya M.V., Vasenev V.I., Ivashchenko K.V., Mor-ev D.V., Drogobuzhskaya S.V., Ivanova L.A., Kremenetskaya I.P.* Technosols on mining wastes in the subarctic: Efficiency of remediation under Cu–Ni atmospheric pollution // *Int. Soil Water Conserv. Res.* 2019. V. 7. P. 297–307.
42. *Tapia-Gatica J., González-Miranda I., Salgado E., Bravo M.A., Tessini C., Dovletyarova E.A., Paltseva A.A., Neaman A.* Advanced determination of the spatial gradient of human health risk and ecological risk from exposure to As, Cu, Pb, and Zn in soils near the Ventanas Industrial Complex (Puchuncaví, Chile) // *Environ. Poll.* 2020. V. 258. P. 113488.
43. *Terzaghi E., Morselli M., Semplice M., Cerabolini B.E.L., Jones K.C., Freppaz M., Di Guardo A.* SoilPlusVeg: An integrated air-plant-litter-soil model to predict organic chemical fate and recycling in forests // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 595. P. 169–177.
44. *Tordoff G.M., Baker A.J.M., Willis A.J.* Current approaches to the revegetation and reclamation of metal-liferous mine wastes // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 219–228.
45. *Ulriksen C., Ginocchio R., Mench M., Neaman A.* Lime and compost promote plant re-colonization of metal-polluted, acidic soils // *Int. J. Phytoremediation*. 2012. V. 14. P. 820–833.
46. *US EPA.* Risk Assessment Guidance for Superfund. V. I: Human Health Evaluation Manual (Part A). Ch. 8: Risk Characterization Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, 1989. P. 31.
47. *US EPA.* Exposure Factors Handbook. 2011 edition; Washington, DC, 2011.
48. *Van Nevel L., Mertens J., Oorts K., Verheyen K.* Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? // *Environ. Poll.* 2007. V. 150. P. 34–40.

Phytoremediation of Copper Smelter Polluted Soils in Chile: Results of a Decade of Research

A. Neaman^{1, *} and C. Yáñez²

¹ *Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos, Facultad de Ciencias Agrarias y Alimentarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile*

² *Instituto de Biología, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile*

*e-mail: alexander.neaman@gmail.com

This article summarizes the authors' ten years of research on soil phytoremediation in the industrially polluted area near a copper smelter in the Valparaíso Region, in central Chile. The risk posed by polluted soils to public health was analyzed. Phytostabilization and phytoextraction were examined as the main methods of soil phytoremediation. By adding amendments into the soil, factors limiting plant growth were significantly reduced, leading to spontaneous restoration of vegetation on the polluted area surrounding the copper smelter. Specifically, a single application of amendments (lime or/and compost) allowed to achieve a self-sufficient ecosystem that was stable during the study period of 6 years. However, metal phytoextraction is a long-term process. Practical field implementation of the phytoextraction method in Chile is impossible due to the lack of copper hyperaccumulator plants.

Keywords: *in situ* metal immobilization, phytostabilization, phytoextraction, copper, Dystric Arenosols (Toxic)