

Е.И. Хожина, С.В. Палесский, А.И. Сапрыкин

## Миграция тяжелых металлов в атмосферу в процессе транспирации

Аналитический центр Объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 31.01.2001 г.

Впервые в конденсате транспирационных выделений водных макрофитов, произрастающих в гидроотвалах горно-рудной промышленности, обнаружены тяжелые металлы. Согласно анализам, полученным методами ААС и ИСП МС, в конденсате транспирационных выделений тростника обыкновенного (*Phragmites australis L.*) концентрация Pb и Mn составляет 0,14 и 48 мкг/(л·сут) соответственно. В конденсате хвоща речного (*Equisetum fluviatile L.*) эти элементы содержатся в количестве 0,039 и 150 мкг/(л·сут) соответственно. Факт наличия тяжелых металлов в транспирационных выделениях растений был подтвержден в лабораторных условиях на недельных проростках яровой пшеницы «новосибирская-67» (*Triticum aestivum L.*), выращенной в донном осадке и воде гидроотвалов. В конденсате этого растения методом ИСП МС обнаружены следующие экотоксиканты и металлы: Cd (в среднем – 0,087 мкг/(л·сут)), Sn (0,36), Hg(0,056), Pb (2,7), Mn (1,3), Fe (120), Cu (3,9) и Zn (14). Вышеперечисленные элементы попадают в атмосферу в результате физиологических процессов, происходящих в растениях, а не в результате механического захвата.

### Введение

Одной из острых проблем на сегодняшний день является проблема воздействия отходов горнорудных предприятий на окружающую среду. Измельчение, химическая обработка и другие процессы, направленные на переработку и концентрирование руд, способствуют увеличению лабильности поллютантов (металлов – Cu, Zn и др., и экотоксикантов – Cd, Sn, As, Sb и др.) по сравнению с естественной и попаданию их в донный осадок, почву или биомассу [1, 2].

Существует множество путей миграции поллютантов в окружающую среду из хвостохранилищ – мест хранения отходов горнорудных предприятий. К ним можно отнести водные потоки рек, содержащих твердое вещество; дренажные потоки; аэрозоли; проникновение металлов и экотоксикантов в трофические цепи и т.д. [3–6] Процесс транспирации – испарение влаги с поверхности растений – рассматривался нами как один из возможных путей миграции поллютантов в окружающую среду через биологическую составляющую хвостохранилищ. Цель исследования состояла в том, чтобы выяснить, присутствуют ли металлы и экотоксиканты в транспирационных выделениях растений. Если да, то существует еще один путь миграции металлов из хвостохранилищ в окружающую среду, бороться с которым будет крайне сложно, поскольку растения являются неотъемлемой частью любого биогеоценоза. Кроме того, корни некоторых из них глубоко проникают в грунт (до нескольких метров и более).

### Объект и предмет исследования

В качестве объекта исследования были выбраны хвостохранилища (гидроотвалы) Салаирского горно-обогатительного комбината (ГОК), Кемеровская область (рис. 1). Гидроотвалы состоят из отходов цианирования и флотации барит-полиметаллических руд и представляют собой так называемые техногенные озера – твердое веще-

ство отходов (млн. тонн), покрытое водой. Были исследованы два из пяти хвостохранилищ: гидроотвал Дюкова лога (колодец) и Отстойник. Первый из них в настоящее время не используется. Он состоит из трех взаимосвязанных озер: северного озера, южного озера и колодца, расположенного по рельефу ниже и южнее первых двух озер. На протяжении последних 35 лет никакие отходы в него не поступали. При этом никакой нейтрализации или консервации хвостов не производилось. Второй гидроотвал – действующий. Он представляет собой запруду на реке, предназначенную для аварийных выбросов свинцово-цинковой обогатительной фабрики (СЦОФ).

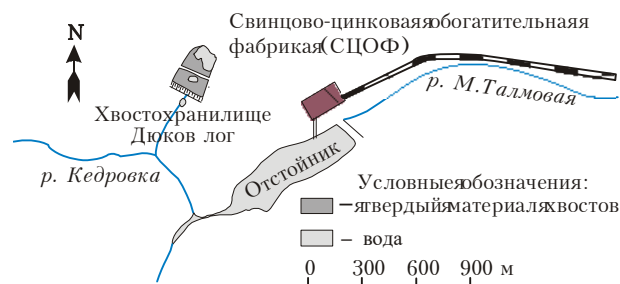


Рис. 1. Неполная схема расположения гидроотвалов Салаирского горно-обогатительного комбината

Для сравнения процессов, происходящих в загрязненной среде обитания, с естественными процессами исследовались растения из фонового участка, который был выбран в верхнем течении р. Кедровка до попадания в нее каких-либо отходов обогатительного комбината. Концентрация металлов (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe и Mn) в донном осадке и воде гидроотвалов на несколько порядков больше фоновых концентраций [7].

Донный осадок и вода гидроотвалов представляют собой субстрат для водных макрофитов, формирующих в них обширные заросли. В качестве предмета исследования

в колодце Дюкова лога был выбран хвощ речной (*Equisetum fluviatile* L.) – растение-гипераккумулятор [8], а в Отстойнике выбран тростник обыкновенный (*Phragmites australis* L.) как растение, доминирующее в гидроотвале.

## Методы и подходы исследования

**Способ № 1.** Для сбора конденсата транспирационных выделений в полевых условиях на растение надевали пластиковую бутылку так, чтобы в ней оказалась вся надземная часть растения, не находящаяся в воде, при этом надземная часть тростника сгибалась в несколько раз (рис. 2). Открытое горлышко бутылки закрывали полиэтиленовой пленкой, концы которой при помощи липкой ленты закрепляли на бутылке. Бутылку с растением прикрепляли к опоре, установленной рядом с растением так, чтобы конденсат собирался в углубление бутылки рядом с горлышком.

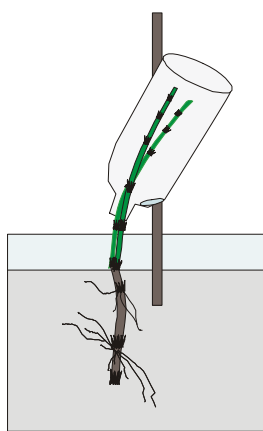


Рис. 2. Получение конденсата транспирационных выделений растений в полевых условиях (способ № 1)

Пробы конденсата отбирали через 24 ч. Параллельно отбирали контрольные пробы, по которым затем оценивали попадание определяемых элементов в конденсат со стенок полиэтиленовой емкости и с поверхности самого растения.

У данного метода изучения конденсата транспирационных выделений растений существует ряд недостатков: 1) образующийся конденсат контактирует со стенками бутылки в течение суток, что не исключает возможности попадания в него загрязнений со стенок; 2) не исключена возможность попадания в конденсат микрочастиц, образующихся при отмирании покровных тканей растений; 3) возможно также попадание в конденсат пыли и аэрозолей растительного происхождения, находившихся в воздухе.

**Способ № 2.** Недостатки полевого способа сбора конденсата транспирационных выделений ставят под сомнение сам факт попадания металлов и экотоксикантов в атмосферу с транспирацией, даже в случае их обнаружения в конденсате. Поэтому было решено провести лабораторные исследования на примере недельных проростков яровой пшеницы «новосибирская-67» (*Triticum aestivum* L.). Эксперимент проводился в чистой комнате (класса А) на молодых проростках пшеницы, что, в свою очередь, исключало наличие в воздухе аэрозолей не растительного и растительного происхождения, так как на ранних стадиях вегетации не происходит отмирание покровных тканей. Была разработана специальная установка для сбора конденсата транспирационных выделений, в которой практи-

чески исключалась возможность попадания в конденсат неконтролируемых загрязнений (рис. 3).

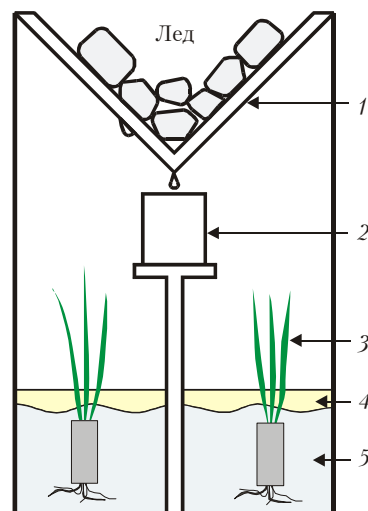


Рис. 3. Получение конденсата транспирационных выделений растений в лабораторных условиях (способ № 2)

В основу лабораторной установки для отбора транспирационных выделений заложен принцип получения сверхчистой воды методом суббюллерной дистилляции. Установка состоит из полиэтиленового стакана диаметром 20 см, на который сверху надета фторопластовая воронка 1 (см. рис. 3). В центре полиэтиленового стакана установлен небольшой фторопластовый стаканчик 2 объемом 50 мл на подставке так, чтобы в него попадали капли конденсата, образующегося на внутренней поверхности воронки. Снаружи в воронку укладывали лед для более эффективного образования конденсата. Внутри полиэтиленового стакана помещали донный осадок и воду из гидроотвалов 5, в которую высаживали недельные проростки пшеницы 3, выращенные в техногенной среде обитания. Сбор конденсата транспирационных выделений проводился в течение 24 ч. Чтобы исключить испарение с открытой водной поверхности, ее покрывали слоем растительного масла 4. В течение 3 сут были получены 3 пробы конденсата. На 3-и сут проростки начали погибать, по-видимому, из-за недостатка кислорода, поскольку контрольные проростки в загрязненной среде, но на открытом воздухе и без масла на водной поверхности продолжали расти.

Чистота постановки эксперимента была проверена проведением контрольного опыта с проростками пшеницы, выращенными на чистой среде. При этом в конденсате транспирационных выделений проростков, собранном с использованием данной установки, металлы и экотоксиканты обнаружены не были.

Концентрацию элементов в пробах конденсата, отобранных в ходе полевых исследований, определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией на приборе фирмы «Perkin Elmer» модель 3030 и методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на приборе «Element» фирмы «Finnigan». В конденсате пшеницы концентрация элементов определялась только методом ИСП МС, поскольку концентрации элементов были ниже пределов обнаружения метода ААС как с пламенной, так и с электротермической атомизацией.

Для расчета концентраций элементов в конденсате транспирационных выделений пшеницы методом ИСП МС использовали полуколичественный метод оценки концентрации, основанный на градуировке прибора с использованием многоэлементного стандарта 10090a977c фирмы «Merck» (Германия). Градуировочный график чувствительности прибора в зависимости от массы, построенный по In, Ba, Lu и U, приведен на рис. 4. Величину аналитического сигнала определяемых элементов при концентрации, равной 1 ppb, оценивали по градуировочному графику в предположении линейной зависимости чувствительности (cps/ppb) от массы. По значениям аналитического сигнала определяемых элементов в исследуемых образцах и градуировочному графику рассчитывали их концентрации.

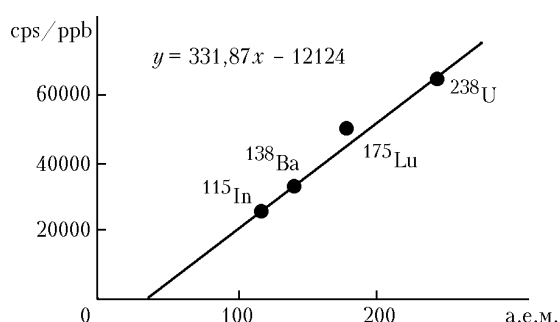


Рис. 4. Градуировочный график зависимости чувствительности (cps/ppb) от массы изотопов (а.е.м.) для многоэлементного стандартного раствора 10090a977c

## Результаты

В ходе полевых работ был получен конденсат транспирационных выделений хвоща речного и тростника обыкновенного (способ № 1). Полученные растворы конденсатов были бесцветными, прозрачными и не содержали взвеси. Это является косвенным доказательством того, что в растворы не попали аэрозоли растительного происхождения, образующиеся при отмирании покровных тканей.

По результатам ААС- и ИСП МС-анализов в конденсатах транспирационных выделений были обнаружены следующие элементы: Cd, Pb, Mn, Fe, Cu и Zn (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация элементов в конденсате транспирационных выделений водных макрофитов, произрастающих в гидротвалах Салаирского ГОК, мкг/(л · сут)

| Элемент | Хвощ речной |        |        |        | Тростник обыкновенный |        |        |        |
|---------|-------------|--------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|
|         | Конденсат   |        | КП-1   |        | Конденсат             |        | КП-1   |        |
|         | ААС         | ИСП МС | ИСП МС | ИСП МС | ААС                   | ИСП МС | ИСП МС | ИСП МС |
| Cd      | 0,058       | 0,120  | 0,051  | 0,052  | 0,072                 | 0,18   | 0,12   | 0,14   |
| Pb      | <1,4        | 0,039  | 0,0060 | 0,012  | <1,4                  | 0,14   | 0,0040 | 0,0080 |
| Mn      | 110         | 150    | 1,4    | 0,93   | 43                    | 48     | 5,7    | 6,5    |
| Fe      | <290        | 11     | 8,7    | 7,1    | <290                  | 11     | 6,6    | 6,8    |
| Cu      | 68          | 37     | 86     | 230    | 180                   | 59     | 93     | 36     |
| Zn      | 120         | 58     | 230    | 240    | 36                    | 29     | 54     | 44     |

В этой же таблице приведены результаты анализа контрольных проб: КП-1 – водных смывов со стенок бутылки и КП-2 – с поверхности растения. В целом результаты ААС- и ИСП МС-анализов хорошо согласуются. Концентрация Pb и Fe в конденсате оказалась ниже пределов обнаружения метода ААС и была определена только мето-

дом ИСП МС. Результаты анализа контрольных проб, выполненные методом ИСП МС, показали, что концентрации Cd, Cu и Zn сравнимы, а иногда даже превышают их содержание в конденсате. Концентрация Fe в конденсате выше его содержания в контрольных пробах приблизительно в 2 раза. Лишь содержание Pb и Mn в конденсате существенно (на 1–2 порядка) больше, чем в контрольных пробах.

Позднее в лабораторных условиях факт наличия тяжелых металлов в транспирации растений был подтвержден на примере исследования недельных проростков пшеницы. Пробы конденсата транспирационных выделений пшеницы были получены с использованием способа № 2, который позволил избавиться от многих мешающих факторов. Пробы конденсата отбирались в течение 3 сут: ПТ-1 – 1-е сут, ПТ-2 – 2-е сут и ПТ-3 – 3-и сут. На 3-и сут проростки начали погибать из-за кислородного голодания. Концентрация элементов в пробах конденсата определялась при помощи ИСП МС полуколичественным методом. В конденсате транспирационных испарений проростков пшеницы были обнаружены те же элементы, что и в транспирационных выделениях хвоща речного и тростника обыкновенного: Cd, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, а также Hg и Sn (табл. 2).

В процессе исследований выявлен тот факт, что испарение тяжелых металлов в процессе транспирации имеет место в результате физиологических процессов, происходящих в растениях. В конденсате погибающих проростков пшеницы концентрация элементов уменьшается на 1–3 порядка по сравнению с живыми растениями (см. табл. 2). При этом интенсивность транспирации у погибающих проростков была не меньше, чем у живых. Объем конденсата, собранный с погибающих и нормально функционирующих проростков пшеницы, одинаковый.

Таблица 2

Концентрация элементов в конденсате транспирационных выделений проростков пшеницы, мкг/(л · сут). Яровая пшеница «новосибирская-67»

| Элемент | ПТ-1  | ПТ-2  | ПТ-3    |
|---------|-------|-------|---------|
| Cd      | 0,081 | 0,093 | 0,0049  |
| Sn      | 0,50  | 0,22  | 0,0099  |
| Hg      | 0,078 | 0,034 | 0,00086 |
| Pb      | 2,4   | 3,0   | 0,14    |
| Mn      | 1,1   | 1,4   | 0,023   |
| Fe      | 130   | 110   | н.о.    |
| Cu      | 2,8   | 5,0   | 0,22    |
| Zn      | 23    | 5,4   | 1,6     |

Несмотря на относительно небольшое содержание поллютантов в транспирационных испарениях (в конденсатах, собранных за 1 сут, концентрация элементов ниже, чем в приповерхностной воде), они представляют собой большую опасность, поскольку количество транспируемой воды зарослями водных растений может в несколько раз превышать испарение с открытой водной поверхности [9]. Количество транспируемой воды, в частности зарослями тростника, в среднем в 2 раза превышает испарение с открытой водной поверхности.

Если плантации растений достаточно большие, а в нашем случае это до 40% площади техногенных озер, то аэрозоли транспирационных выделений могут внести серьезный вклад в загрязнение атмосферы. Кроме того, аэрозоли такого размера (около 0,1 мкм) могут переноситься на огромные расстояния. При этом не следует забывать о том, что аэрозоли содержат такие высокотоксичные эле-

менты, как Cd, Sn, Hg и Pb, что значительно усугубляет ситуацию.

### Выводы

Благодаря использованию высокочувствительного метода – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – впервые в конденсате транспирационных выделений водных и наземных растений найдены металлы и экотоксиканты. В конденсате хвоща речного и тростника обыкновенного обнаружены Pb и Mn, а в конденсате яровой пшеницы «новосибирская-67» – Cd, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, а также Sn и Hg. Установлено, что выделение металлов и экотоксикантов в атмосферу в процессе транспирации является результатом физиологических процессов, происходящих в растениях.

Авторы статьи благодарят Ковалю Сергея Федоровича, к.б.н., зав. сектором генетических основ селекции растений Института цитологии и генетики, за предоставление растительного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 99-04-49855.

1. Davies B.E. Trace element pollution // Appl. Soil Trace Elements. 1980. P. 287–351.

2. Davies B.E. Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment // Appl. Environ. Geochemistry. 1983. P. 425–462.

3. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 288 с.

4. Мироненко В.А., Румынин В.Г., Учайев В.К. Гидрогеоэкологические исследования на участках техногенного загрязнения подземных вод // Материалы Междунар. научн. конф. «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия». 2000. С. 146–149.

5. Голенецкий С.П., Жигаловская Т.Н., Голенецкая С.И. Роль атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений // Почвоведение. 1981. № 2. С. 41–48.

6. Стебаев И.В., Пивоварова Ж.Ф., Смоляков Б.С., Неделькина С.В. Общая биогеосистемная экология. Новосибирск: Наука, 1993. 288 с.

7. Hozina E.I., Khratov A.A., Gerasimov P.A. and Kurmarkov A.A. Uptake patterns of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the collection ponds of ore mining and processing enterprises // Geochemical exploration. 2001 (in press).

8. Хожина Е.И., Мазеина Л.П., Грекова Г.С. Экспериментальная модель перераспределения тяжелых металлов в системе «донный осадок – вода – гидрофиты» // Прикладная геохимия. Вып. 2 Экологическая геохимия. 2001 (в печати).

9. Лукина Л.Ф., Смирнова Н.Н. Физиология высших водных растений. Киев: Наукова думка, 1988. 159 с.

*E.I. Khozhina, S.V. Palesskii, A.I. Saprykin. Migration of heavy metals into the atmosphere in the process of transpiration.*

At the first time heavy metals were found in condensates of transpiration excretion of aquatic macrophytes growing in hydrolic-mine dumps of mining industry. Chemical analyses were made by AAS and ISP-MS methods. Lead and manganese were found in condensates of transpiration excretion of fluvial horsetail (*Equisetum fluviatile* L.) – 0.039 and 150 µg/(l·day) and common reed (*Phragmites australis* L.) – 0.14 and 48 µg/(l·day), correspondingly. The fact of heavy metals presence in transpiration was confirmed in laboratory on the instance of 7-day shoots spring wheat «Novosibirskaya-67» (*Triticum aestivum* L.), that was grown up in sediment and water of tailing impoundment. The following toxic elements and metals were determined in wheat condensates. There are Cd (in average – 0.087 µg/(l·day)), Pb (2.7), Hg(0.056), Sn (0.36), Cu (3.9), Zn (14), Fe (120), Mn (1.3). These elements penetrate into the atmosphere as the result of physiological processes in plants but not as the result of mechanical transport.