ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»



На правах рукописи

Пищаева Ксения Витальевна

Оптимизация фиторемедиационных технологий для ликвидации техногенных загрязнений

Научная специальность: 1.5.15 – Экология (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Макарова Анна Сергеевна

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1. Анализ технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами 10

1.2. «Мягкие» технологии для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами 17

1.3. Применение фиторемедиации при ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами 22

1.4. Сравнительный анализ растений и хелатирующих добавок, применяемых в индуцирующей фиторемедиации 28

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПТИМИЗАЦИИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ 46

2.1. Разработка методики оптимизации фиторемедиационных технологий на искусственно загрязненной почве 46

2.2. Разработка методики проведения вегетационного эксперимента с приготовлением модельной воды, загрязненной тяжелыми металлами 51

2.4. Синтез хелатирующих добавок 56

2.5. Ход проведения экспериментов 60

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ 66

3.1. Подбор индуцирующих добавок (агентов) и растений в зависимости от вида поллютантов в почве и воде (окружающей среде) 66

3.2. Оценка эффективности индуцирующей фиторемедиации для очистки загрязненных почв от комплекса тяжелых металлов 72

3.3. Оценка эффективности индуцирующей фитоэкстракции для очистки загрязненных вод от комплекса тяжелых металлов 92

3.4. Утилизация растений 98

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И СОХРАНЕНИЯ БИОТОПОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ 109

4.1. Описание территории городского округа г. Усолье-Сибирское (Иркутская область)..... 109

4.2. Разработка мер для защиты и сохранения биотопов в процессе ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами городского округа г. Усолье-Сибирское 112

4.3. Результаты практического применения оптимизации фиторемедиационных технологий для защиты и сохранения биотопов городского округа г. Усолье-Сибирское..... 116

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 128

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 130

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 132

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ВЫПОЛНЕНИЕ НИР В РАМКАХ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ 156

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИНДУЦИРУЮЩЕЙ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ 158

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ CuK_2EDTA МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ..... 160

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА ТОКСИЧНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ..... 162

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАСТЕНИЙ ПРИ ТЕСТИРОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ K_2OЭДФ 165

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия возросли темпы развития промышленной деятельности, что привело к техногенным авариям и значительному загрязнению окружающей среды. Территории бывших горнодобывающих и химических промышленных предприятий и прилегающие к ним площади являются центрами загрязнений окружающей среды. Среди загрязняющих веществ, поступающих от промышленных предприятий, важное место занимают тяжелые металлы. Они могут накапливаться в горизонтах почвы, поступать в поверхностные и подземные воды. Это приводит к постепенному изменению химического состава, нарушению единства геохимической среды и увеличению негативного воздействия на биотопы.

Для решения описанной выше проблемы предложены различные технологии. Однако большинство технологий несет в себе и ограничения, которые связаны с повторным загрязнением почв. Например, использование физических и химических технологий может приводить к вторичному загрязнению окружающей среды.

Преимуществом фиторемедиационных технологий является использование биологических процессов, которые снижают концентрации и/или биодоступность загрязняющих веществ и содействуют естественному восстановлению почв и водных объектов биотопов. Исследования показывают, что фиторемедиационные технологии, являющиеся «мягкими» технологиями, имеют огромный потенциал для очистки окружающей среды.

Фиторемедиационные технологии являются экологически эффективными, неинвазивными и устойчивыми технологиями удаления тяжелых металлов из почв и водоемов, которые могут быть использованы в крупных масштабах. На основе того, что растения способны к сверхаккумуляции металлов, разрабатывается такая фиторемедиационная технология, как индуцирующая фиторемедиация, суть которой заключается в интенсивном поглощении металлов корнями и надземными органами растений с применением комплекса добавок с последующей переработкой растительной биомассы. Использование

хелатирующих добавок может повысить эффективность этого процесса как за счет преобразования в биодоступные фракции в почве, так и за счет усиления скорости переноса металлов в растения.

Целью диссертационной работы является оптимизация фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

Для достижения цели диссертационного исследования сформулированы и выполнены следующие взаимосвязанные научно-технические **задачи**:

1. Сравнительный анализ эффективности растений и хелатирующих добавок, применяемых в фиторемедиационных технологиях.

2. Разработка методик оптимизации фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

3. Разработка мер для защиты и сохранения биотопов в процессе ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

4. Оптимизация фиторемедиационных технологий для защиты и сохранения биотопов городского округа г. Усолье-Сибирское.

Научная новизна

Для оптимизации фиторемедиационных технологий впервые предложены:

1. Комплексы хелатирующих (дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты, хелат железа-соль этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N,N'-диуксусной кислоты), росторегулирующих (индолил-3-масляная и гиббереллиновая кислоты, монокалийфосфат), функциональных (гумат калия, диатомит, экзогенные фитогормоны, концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA) добавок, характеризующиеся высокими показателями поглощения (AF>1, рост биомассы) тяжелых металлов растениями, что позволяет защитить и сохранить биотопы;

2. Применение углеродного волокна на корнях растений в качестве носителя хелатирующих добавок (дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) для водных объектов.

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработаны новые комплексы хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок, позволяющие эффективно оптимизировать фиторемедиационные технологии для биотопов, расположенных на территории Российской Федерации.

2. Разработаны оригинальные методики оптимизации фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

Методология и методы исследования

В качестве основного метода исследования применялась индуцирующая фиторемедиация, реализованная в серии вегетационных экспериментов с использованием хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок. Применялись физиологические (визуальный осмотр растений на предмет наличия индикаторов стресса; измерение продуктивности биомассы), химические (химический профиль загрязненной почвы и воды; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, беспламенный атомно-абсорбционный метод (метод «холодного» пара)) методы. Пробоподготовка включала приготовление кислотной вытяжки (для валового содержания металлов) и ацетатно-аммонийной буферной вытяжки (для подвижных форм металлов). Эксперименты проводились на основе ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений». Экспериментальные данные имели достаточное количество повторностей и были статистически достоверными.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики оптимизации фиторемедиационных технологий.

2. Эффективность влияния комплексов хелатирующих (дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты, хелат железа-соли этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кислоты), росторегулирующих (индолил-3-масляная и гиббереллиновая кислоты, монокалийфосфат), функциональных

(гумат калия, диатомит, экзогенные фитогормоны, концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA) добавок в комбинации с различными видами растений на аккумуляцию тяжелых металлов.

3. Оценка эффективности применения углеродного волокна на корнях растений в качестве носителя хелатирующих добавок (дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) для очистки от тяжелых металлов водных объектов.

4. Предложения по оптимизации фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами, отличающиеся использованием мер по защите и сохранению биотопов.

Достоверность результатов обусловлена проведением параллельных вегетационных опытов с использованием контрольной группы и применением современного оборудования для проведения анализа проб почв, воды и растений.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и съездах, в том числе на: 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (г. Саратов, 2021 г.); III международной научной конференции SEWAN (г. Санкт-Петербург, 2021 г.); V Конгрессе с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021» (г. Екатеринбург, 2021); Китайско-российском конкурсе инноваций и предпринимательства-2020 (г. Воронеж, 2020 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Геохимия окружающей среды» (ГеОС-2022) (г. Москва, 2021 г.); XVIII Международном форуме-конкурсе студентов и молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); XVI Международной научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития», посвященной 300-летию Российской академии наук (г. Москва, 2024 г.) и других.

Патенты, публикации и источники финансирования. По теме

диссертации опубликованы 22 научные работы, в том числе: 7 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus; 2 статьи – в прочих изданиях, 12 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

Работа выполнена в рамках договора № 11.55-Д-1.1-4823/2022 от 22 июня 2022 г. по выполнению опытно-конструкторских разработок и технологического регламента обезвреживания загрязненных грунтов в рамках проектирования ликвидации накопленного вреда окружающей среде на территории городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области (Приложение 1).

Личный вклад автора

– Разработка методик оптимизации фиторемедиационных технологий.

– Подбор растений, хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок в зависимости от типа биотопа, его расположения, типа и уровня загрязнения окружающей среды (почв и водоемов) тяжелыми металлами.

– Проведение вегетационных экспериментов, обработка и анализ данных.

– Оптимизация фиторемедиационных технологий с использованием мер для защиты и сохранения биотопов городского округа г. Усолье-Сибирское.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 165 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части с обсуждением, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы (206 источников). Работа содержит 42 рисунка и 33 таблицы, 5 приложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Анализ технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами

Тяжелые металлы естественным образом присутствуют в земной коре с момента ее образования [1]. В результате антропогенной деятельности, в первую очередь из-за металлургической промышленности, в некоторых регионах наблюдается повышенное содержание тяжелых металлов [2]. Использование тяжелых металлов в сельскохозяйственной сфере стало источником вторичного загрязнения почв и водоемов [3, 4] из-за использования пестицидов, инсектицидов и других удобрений [5]. Такие природные явления, как вулканическая активность, коррозия металлов, испарение металлов из почвы и воды, повторное образование отложений, эрозия почвы, геологическое выветривание, могут также являться причинами повышенного содержания тяжелых металлов [6, 7, 8].

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами становится все более серьезной проблемой во всем мире из-за быстрых темпов индустриализации и урбанизации, нерационального использования ресурсов, а также деятельности горнодобывающей и химической промышленности [9].

В результате антропогенной деятельности накапливается большое количество отходов, которое в дальнейшем провоцирует поступление тяжелых металлов в почвенные и водные объекты. Тяжелыми металлами называют металлы или, в некоторых случаях, металлоиды, которые являются стабильными и имеют плотность более 4,5 г/см^3, и их соединения [10] Они несут серьезную опасность для человека и окружающей среды из-за их токсичности, способности к биоаккумуляции и невозможности их разложения живыми организмами [11]. Тяжелые металлы также влияют на биоразлагаемость органических загрязняющих веществ, т.к. делают их менее подверженными разложению и, таким образом, вызывают вторичное загрязнение окружающей среды [12].

Исследователями [13] подсчитано, что площади, занятые отходами горнодобывающей промышленности, составляют от нескольких сотен тысяч до более чем миллиона квадратных километров. Некоторые отходы содержат такие поллютанты, как мышьяк, свинец и ртуть в опасных концентрациях для человека и окружающей среды [14]. При добыче металлических руд в больших объемах используется вода, в результате чего тяжелые металлы, содержащиеся в руде, попадают в реки, растворяются и осаждаютсясь в донном грунте. С середины XIX века началось создание хвостохранилищ для хранения отходов горнодобывающей промышленности, что позволило сократить количество тяжелых металлов, попадающих в реки, но такие сооружения потенциально опасны, поскольку с течением времени подвержены разрушению [15].

Ученые из Великобритании смоделировали карту рудников по добыче металлов и хвостохранилищ. Данные по рудникам предоставлены Линкольнским центром по водным ресурсам и планетарному здоровью, Геологической службой США, Британской геологической службой и т.д. Информация о хвостохранилищах и произошедших на них авариях предоставлена Международной комиссией по большим плотинам (ICOLD) и Всемирной информационной службой по энергетике и различными базами данных [16].

В результате исследования [16] насчитывается около 22 тысяч действующих и 159 тысяч заброшенных рудников, 11 тысяч хвостохранилищ и 257 зарегистрированных аварий на хвостохранилищах. Добыча металлов затронула около 164 400 км^2 территорий (Рисунок 1).

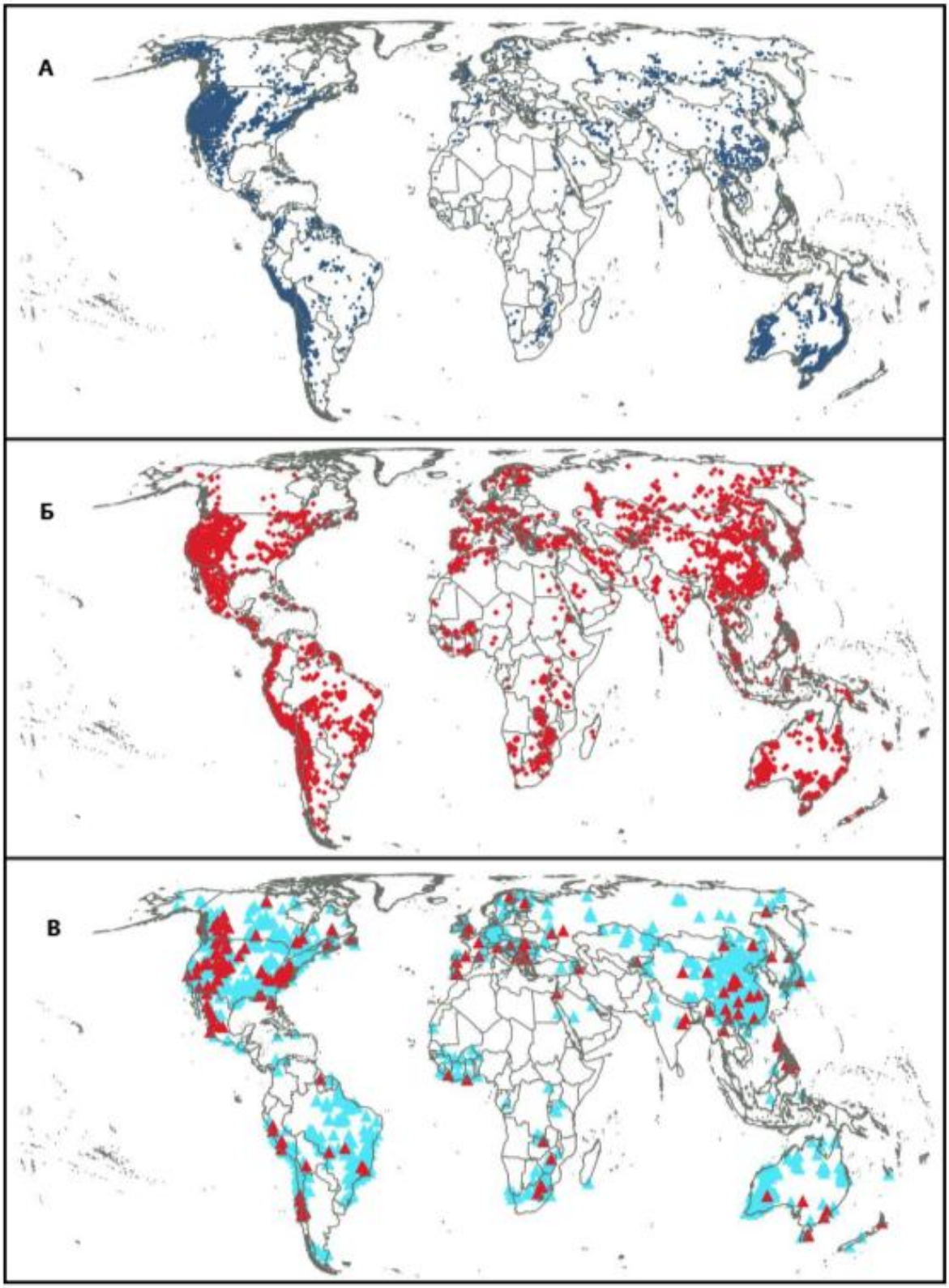


Рисунок 1 - Распределение: а) исторических рудников по добыче металлов, б) современных рудников по добыче металлов, в) хвостохранилищ (- функционирующие, - разрушенные) [16]

Нерентабельные рудники могут закрываться ненадлежащим образом, особенно в странах с низким и средним уровнем дохода (страны Южной Америки, Юго-Восточной Азии, Африки). Таким образом, по оценкам ученых, около 23 миллионов человек подвергаются риску воздействия потенциально опасных концентраций меди, цинка, мышьяка, свинца вследствие деятельности горнодобывающей промышленности [16].

Например, прорыв плотины на золотодобывающем предприятии в Бая-Маре (Румыния) в 2000 г. привел к масштабному выбросу сточных вод, загрязненных цианидом, в реки Тиса и Дунай [17].

В ноябре 2015 года в подокруге Бенту-Родригес в Бразилии прорвало дамбу, сдерживающую около 40 миллионов $м^3$ отходов горнодобывающей промышленности. Второй подобный инцидент произошел в январе 2019 года на руднике Коррего-ду-Фейжао в Бразилии. В результате прорыва дамбы в реки Каза-Бранка и Параопеба попало 12 миллионов $м^3$ отходов. Концентрации кадмия, марганца, свинца, цинка и урана в воде, а также растворенных алюминия и железа оказались выше (в 10-17 раз) значений, разрешенных Бразильским национальным советом по охране окружающей среды [18].

В результате быстрого развития горнодобывающей промышленности в Китае значительная доля сельскохозяйственных почв страны, содержит неорганические загрязняющие вещества, такие как свинец, кадмий, хром и мышьяк, так как шахтные сточные воды используются для орошения сельскохозяйственных культур [19, 20].

Одной из крупнейших экологических проблем, связанных с горнодобывающей промышленностью, является кустарная и мелкомасштабная добыча металлов [21]. В исследовании [16] представлены неполные данные о влиянии кустарной добычи металлов, поскольку данный вид добычи является незаконным во многих странах мира (Бразилия, Гана, Филиппины, Индонезия и т.д.) [20-23]. Однако, по данным исследований [21-23] до 30 % золота на мировом рынке добывается кустарным способом (Рисунок 2). При таком методе для

извлечения золота из руды используется ртуть в результате во всем мире ежегодно в атмосферу попадает до 445 тонн ртути.

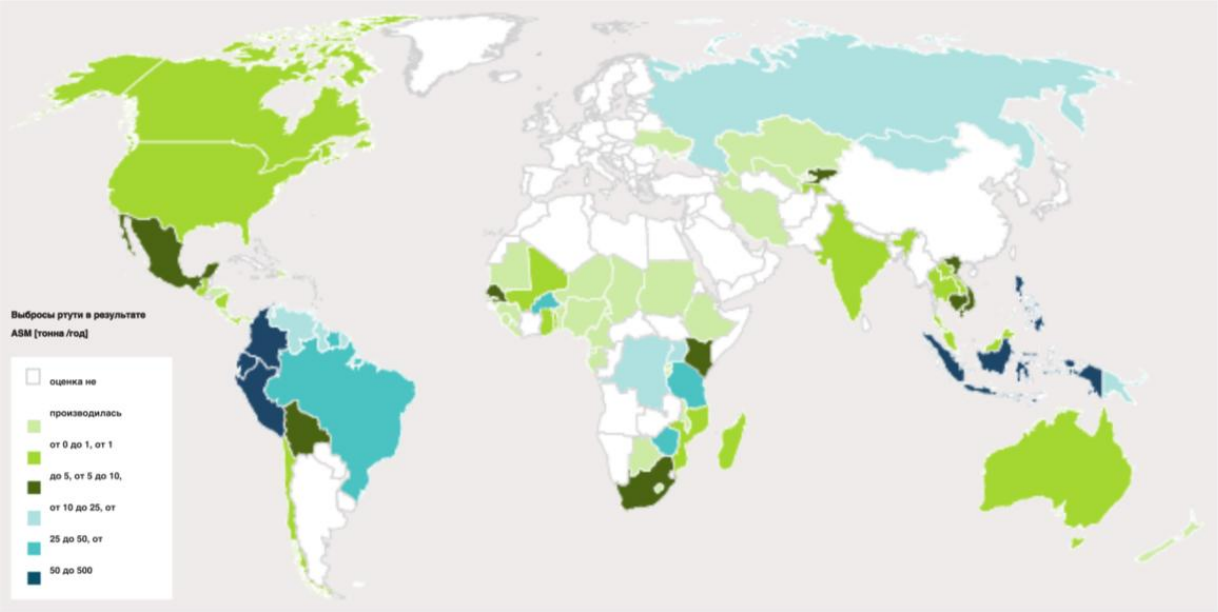


Рисунок 2 - Выбросы ртути (тонна/год) в результате кустарной добычи золота [21]

Ртуть является чрезвычайно опасным загрязняющим веществом. В результате интенсивной деятельности человека она может в больших количествах попадать в окружающую среду вследствие ее высокой геохимической подвижности [24]. Ртуть также обладает высокой токсичностью для живых организмов [25-26].

Например, в результате сброса сточных вод с высоким содержанием оксида ртути в 1956-1968 гг. химическим заводом «Chisso» в городе Минамата в Японии люди страдали от серьезного неврологического заболевания, в дальнейшем названного болезнью Минамата [27, 28].

Катастрофа на канале Лав в 1978 г. в Великобритании привела к выбросу токсичных химикатов, в том числе ртути. Промышленные отходы вследствие человеческого фактора, были сброшены в канал Лав. Токсичные вещества попали в почву и воду, что привело к проблемам со здоровьем и врожденным дефектам у жителей прилегающих территорий [29].

В результате горнодобывающей, а также химической промышленности тяжелые металлы поступают в поверхностные и грунтовые воды, в почвы, что приводит к высокому уровню загрязнения окружающей среды [30].

Таким образом, очистка загрязненных почв и вод от тяжелых металлов является одной из самых значительных проблем в современном мире [31].

На данный момент существуют следующие технологии для ликвидации последствий загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: физические, химические и биологические методы (Таблица 1) [32].

Физические методы в основном направлены на восстановление загрязненной почвы с помощью замены или засыпки загрязненного участка почвы, его изоляции, а также применения электродинамической технологии [33]. Хотя физические методы рекультивации пользуются популярностью благодаря своей простоте в использовании и низкой вероятности возникновения неблагоприятных последствий, у них есть и свои ограничения. К примеру, метод изоляции имеет узкую область применения и обычно используется только при сильном загрязнении, что может привести к обширному распространению загрязняющих веществ. Методы замены почвенного слоя являются дорогостоящими и могут значительно негативно повлиять на устоявшиеся экосистемы региона. Электродинамический метод, в свою очередь, более эффективен для почв с хорошей электропроводностью, но сильно зависит от качества электродов и химического состава почвы [34].

Химические методы направлены на восстановление почв путем внесения химических веществ для снижения токсичности тяжелых металлов. Технологии химической очистки хорошо подходят для пористой почвы со значительным загрязнением тяжелыми металлами. Однако побочные продукты химической реакции могут оставаться в почве и взаимодействовать с другими химическими соединениями, что может приводить к образованию новых загрязняющих веществ и тем самым создавать риск вторичного загрязнения. Поэтому крайне важно применять этот метод наряду с другими способами рекультивации и проводить последующий длительный мониторинг. Биологические методы

включают в себя технологии рекультивации с использованием растений, микроорганизмов и/или восстановление с использованием растений и микроорганизмов одновременно [35]. Данный подход направлен на естественное восстановление поврежденных территорий.

Таблица 1 - Технологии по ликвидации последствий загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами [32].

Вид технологии	Механизм	Описание
Физическая	Замена почвы	Замена загрязненных участков почвы на незагрязненные.
	Электродинамический метод	Использование тока при помощи электрофореза для перемещения загрязняющих веществ в почве.
	Термическая обработка почвы	Удаление летучих тяжелых металлов из почв путем нагревания.
	Изоляция грунта	Использование непроницаемых материалов (например, цемента) для отделения загрязненной почвы.
Химическая	Стабилизация	Добавление стабилизаторов для изменения физико-химических свойств почвы.
	Выщелачивание	Использование растворов, содержащих химические реагенты (кислоты/щелочи, ПАВ, хелатирующие агенты или окислительно-восстановительные агенты) для перевода металлов из почвы в водные растворы.
Биологическая	Фиторемедиация	Использование растений для снижения концентраций тяжелых металлов в окружающей среде.
	Биоремедиация с помощью микроорганизмов	Использование микроорганизмов для снижения концентраций тяжелых металлов в окружающей среде.

Факторы окружающей среды, такие как климат, свойства почвы, абиотический стресс или комбинации нескольких загрязнителей (полициклические ароматические углеводороды, растворители, взрывчатые

вещества, пестициды, тяжелые металлы), часто упоминаются в качестве барьеров для переноса методов очистки почвы от загрязнения растениями (фиторемедиация) из контролируемых сред (in vitro, камеры роста, теплицы) в реальные условия [36]. Стратегии рекультивации почвы, стратегии удаления загрязняющих веществ и решения о конечном использовании зависят от специфики территории [37].

1.2. «Мягкие» технологии для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами

«Мягкие» технологии отвечают концепции устойчивого развития и предполагают использование методов и решений, которые минимально влияют на естественные природные процессы и стремятся гармонично интегрироваться в окружающую среду. Эти технологии, как правило, акцентируют внимание на следующих аспектах [38]: минимальное воздействие на окружающую среду, энергетическая эффективность, использование природных процессов, социальная устойчивость и интеграция, ориентация на долгосрочную перспективу.

Основная цель «мягких» технологий – стремление к экологическому балансу, поддержание природного разнообразия и создание условий для будущих поколений, которые были бы столь же благоприятными, как имеющиеся, или более благоприятными.

Согласно «Отчету об инновациях в сельском и лесном хозяйстве» EIP-AGRI Европейского союза, к «мягким» технологиям [39] относятся биоремедиация и фиторемедиация, т.е. технологии «мягкой» (щадящей) рекультивации, в которых используются преимущества биологических процессов в почве и воде для содействия их естественному восстановлению и которые характеризуются низкой стоимостью (Приложение 2) и экологической безопасностью. Эти технологии восстанавливают процессы, происходящие в экосистеме. Ключевым фактором при выборе технологии реабилитации почв является местоположение объекта. Если рекультивация загрязненной почвы происходит на загрязненном

участке, она классифицируется как «in-situ», в то время как рекультивация, которая проводится после выемки грунта или его транспортирования, относится к категории методов «ex-situ» [40]. В тех случаях, когда необходимо провести реабилитацию «in-situ», фиторемедиация является наиболее часто используемой технологией.

Фиторемедиация – относительно новая технология, интерес к которой особенно возрос за последнее десятилетие [41]. Эта технология в основном использует растения для снижения концентрации или токсического воздействия загрязняющих веществ в почве и воде (Таблица 2). К технологиям фиторемедиации относят: фитоэкстракцию, фитостабилизацию (фитоиммобилизацию), фитоиспарение, фитодеградацию и ризофильтрацию (фитофильтрацию) (Рисунок 3).

Метод предназначен для обработки почв на обширных территориях, преимущественно в ненасыщенных зонах, особенно тогда, когда другие мероприятия санации не подходят, предназначен для стабилизации загрязнений в среде и предотвращения миграции загрязнений.

Виды объектов накопленного вреда окружающей среде, на которых может применяться технология:

- объекты размещения и обезвреживания отходов коммунальных, подобных коммунальным на производстве и при предоставлении услуг населению;

- объекты, являющиеся результатом деятельности химического производства;

- объекты, являющиеся результатом деятельности предприятий нефтепереработки, нефтехимического производства;

- объекты, являющиеся результатом деятельности целлюлозно-бумажной промышленности;

- объекты, являющиеся результатом деятельности агропромышленного комплекса [205].

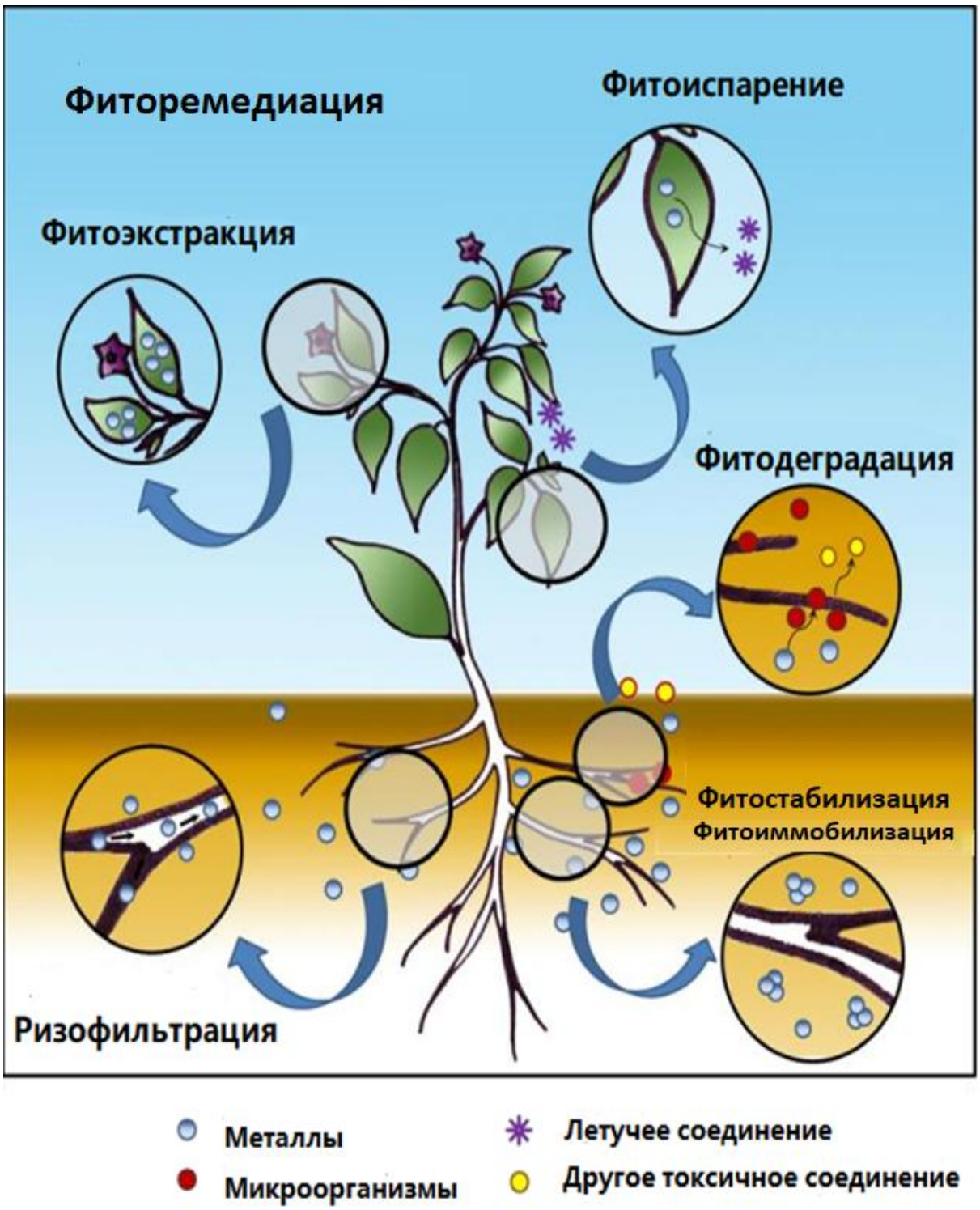


Рисунок 3 - Фиторемедиация, к которой относятся фитоэкстракция, фитостабилизация или фитоиммобилизация, фитоиспарение, фитодеградация, ризофильтрация или фитофильтрация [45]

Таблица 2 - Технологии фиторемедиации [42-44]

Технологии фиторемедиации	
Фитоэкстракция	Поглощение загрязняющих веществ из окружающей среды и накопление их в биомассе растений.
Фитофильтрация или ризофильтрация	Поглощение загрязняющих веществ из загрязненных поверхностных вод или сточных вод с помощью корней растений. Фитофильтрация может быть ризофильтрацией (использование корней растений)
Фитостабилизация или фитоиммобилизация	Использование определенных растений для стабилизации, адсорбции, осаждения загрязняющих веществ для снижения подвижности и биодоступности в загрязненных почвах.
Фитоиспарение	Процесс адсорбции растениями из почвы ТМ и биологическое превращение их внутри растения в газообразную форму и выброс их в атмосферу.
Фитодеградация	Разложение, преобразование, детоксикация органических загрязнителей растениями с помощью таких ферментов, как дегалогеназа и оксигеназа.

В последние годы фиторемедиация достигла значительного прогресса. Данный метод больше не сводится к простому удалению токсичных загрязняющих веществ из почвы и грунтовых вод. Современные исследования расширили представление о применении фиторемедиации. Некоторые из наиболее значительных достижений в области фиторемедиации следующие:

1. Сохранение биоразнообразия и смягчение последствий глобального потепления: истощение биоразнообразия и тревожное прогрессирование глобального потепления подстегнули изучение потенциальных вкладов фиторемедиации. Некоторые исследователи применили фиторемедиацию для восстановления загрязненной среды и секвестрации углерода, тем самым эффективно способствуя смягчению последствий изменения климата [45].

2. Фиторемедиация представляет собой комплексный подход для решения проблем с различными загрязняющими веществами. Взаимодействие растений с микроорганизмами и внесение хелатирующих добавок обеспечивают эффективное поглощение загрязнителей (тяжелых металлов, органических веществ, нефтепродуктов и т.д).

1. Фиторемедиация применяется при очистке сточных вод. Водные растения играют ключевую роль в очистке водоемов. Благодаря способности к фитофильтрации растения эффективно поглощают загрязняющие вещества из воды, восстанавливают водные экосистемы и улучшают качество воды [46]

2. Фиторемедиация в производстве биомассы и биоэнергии. В результате применения метода фиторемедиации производится большое количество биомассы и биоэнергии [47] Растения могут быть повторно использованы в качестве биоэнергетических культур.

3. Экономическая выгода фиторемедиации. Традиционные взгляды на фиторемедиацию часто упускают из виду экономический потенциал восстановленных земель после сбора биомассы [48]

4. Городская фиторемедиация. Фиторемедиация может быть использована как инструмент для преобразования городских пространств. Зеленые крыши, вертикальные сады и искусственные водно-болотные угодья, украшенные

разнообразными растениями, способствуют удалению загрязняющих веществ, улучшают качество воздуха и вносят вклад в создание эстетически приятных пространств [49].

Фиторемедиация также является одним из наиболее рациональных решений для восстановления почв на очень больших площадях [50]. Современные доступные технологии очистки почвы часто являются дорогостоящими и энергозатратными. Кроме того, такие технологии в большинстве случаев нарушаютьхимический состав и структуру почвенных слоёв так, что грунт редко может быть повторно использован для сельскохозяйственных нужд или успешно и без вреда для экосистем возвращен на место изъятия.

В подобных условиях и в долгосрочной перспективе фиторемедиация может быть самым экономически выгодным и простым вариантом среди доступных стратегий очистки почвы [45].

1.3. Применение фиторемедиации при ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами

Добыча полезных ископаемых является важной экономической отраслью для многих стран мира. Однако горнодобывающая деятельность также является и одним из основных источников загрязнения тяжелыми металлами, способствующих загрязнению почвы, воды и воздуха. Тяжелые металлы в основном поступают в результате переработки горных руд и утилизации шахтных хвостов и сточных вод с высоким содержанием добываемых металлов вокруг рудников.

В случае техногенных катастроф, таких как аварии на промышленных предприятиях или хвостохранилищах, фиторемедиация может использоваться как один из этапов комплексной программы по очистке территории.

Фиторемедиация активно используется во многих странах в качестве экологически безопасного и экономически эффективного подхода к устранению загрязнений тяжелыми металлами на разных промышленных объектах.

Примером применения фиторемедиации является высаживание ветивера (*лат. Chrysopogon zizanioides*) на участке добычи золота площадью 1 га в Небии, Буркина-Фасо. Почва была загрязнена различными тяжелыми металлами, в том числе ртутью, а также цианидами. В исследовании [51] отмечается положительная динамика по очистке данной территории.

В Колумбии в результате золотодобычи наиболее загрязнены почвенные участки такими металлами как, ртуть, свинец и кадмий [52]. В рамках исследования использовалось растение клидемия (*лат. Clidemia sericea D.Don*), произрастающее на территории горнодобывающего предприятия. Результаты исследования продемонстрировали высокий потенциал данного растения в качестве фитостабилизатора ртути и кадмия (коэффициент аккумуляции AF > 1, коэффициент транслокации TF > 1) [52].

Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами весьма актуальна для Танзании, т.к. в данной стране находятся золотые рудники «Golden Pride» (GPGM) и «Geita» (GGM). Добыча золота на руднике GGM закончится только в 2029 году. На рудниках учеными были отобраны пробы почв и произрастающих растений, которые содержали такие металлы, как свинец, хром, кадмий, медь, мышьяк, марганец и никель. Наиболее эффективно тяжелые металлы поглощало растение из семейства Акантовые, блефарис мадераспатенсис (*лат. Blepharis maderaspatensis L. B.Heyne ex Roth*).

Загрязнение тяжелыми металлами является серьезной проблемой в Индии (Рисунок 4). В стране есть ряд промышленных отраслей, которые являются источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду, в том числе горнодобывающая, химическая, металлургическая. Кроме того, загрязнение тяжелыми металлами распространено и в сельском хозяйстве из-за использования пестицидов и удобрений, а также применения сточных вод и промышленных вод для орошения сельскохозяйственных полей [53].

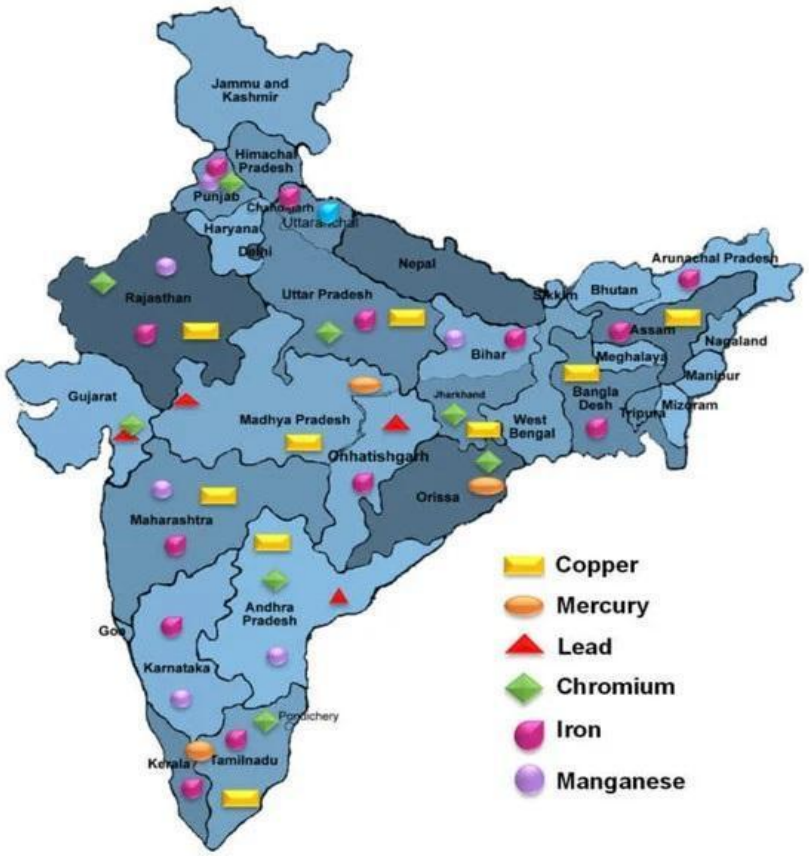


Рисунок 4 - Воздействие тяжелых металлов на штаты Индии [53]

Рыбы могут поглощать тяжелые металлы через жабры, поверхность тела или пищеварительную систему [54]. Из-за этого концентрация тяжелых металлов в тканях влияет на множество ферментов и метаболитов, что приводит к ряду необратимых метаболических, физиологических и гистологических изменений у рыб и других пресноводных животных [54]. Кроме того, растущей проблемой является накопление тяжелых металлов в растениях. Было обнаружено, что металлы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях, часто косвенно вызывают окислительный стресс, что приводит к значительным ограничениям в росте, структурным дефектам и снижению интенсивности как физиологических, так и биохимических процессов [206]. Некоторые тяжелые металлы необходимы для нормального роста и жизнедеятельности растений, но слишком большое их содержание в тканях растений может быть токсичным для них. Тяжелые металлы также могут оказывать косвенное влияние на развитие растений из-за сокращения количества полезных почвенных микроорганизмов и разложения органических веществ, приводящей к значительному снижению

естественной плодородности почвы. Из-за того, что тяжелые металлы препятствуют жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, необходимая для метаболизма растений ферментативная активность также снижается. Это приводит к тому, что растение развивается медленнее, а затем погибает.

Растения, обычно используемые в фиторемедиации, могут накапливать большое количество тяжелых металлов в своих тканях без вреда для себя, что позволяет им выживать в условиях сильного загрязнения различными тяжелыми металлами и адаптироваться к новым условиям [43].

В частности, в Индии способность различных видов растений накапливать тяжелые металлы оказалась выше у тех видов, которые росли преимущественно в сильно загрязненных местах, по сравнению с другими видами. Среди наиболее распространенных надземных растений наиболее устойчивыми к тяжелым металлам оказались конопля (*лат. Cannabis*), кротон (*лат. Croton*), сахарный тростник (*лат. Saccharum*), кассия (*лат. Cassia*), парфения (*лат. Parthenium*) оказались наиболее устойчивыми к тяжелым металлам [53,55]. Также было отмечено накопление металлов пятью водными растениями, произрастающими в естественных условиях в водоемах вблизи загрязненного участка. В водных растениях максимальное накопление металлов наблюдалось у рогоза широколистного (*лат. Typha latifolia*) по сравнению с другими четырьмя видами, а именно азоллой перистой (*лат. Azolla pinnata R.Br.*), гидриллой (*лат. Hydrilla Rich.*), индийским папоротником (*лат. Ceratopteris thalictroides Brongn.*) и марсилией (*лат. Marsilea minuta*).

В горнодобывающем районе на северо-востоке Кабесо-де-Сан-Кристобаль, в муниципалитете Мазаррон (регион Мурсия, юго-восток Испании), велась добыча свинца, серебра и цинка на протяжении сотен лет и была прекращена только в 1996 году [56], при этом многие хвостохранилища не были рекультивированы. Результаты исследований показали, что просо обыкновенное (*лат. Panicum miliaceum*) является хорошим кандидатом для использования в методе фитостабилизации свинца, кадмия, меди, ванадия и мышьяка.

В США развита горнодобывающая промышленность, особенно угольная, золотодобывающая и другие металлургические отрасли. Однако в США существует проблема не спроектированных должным образом хвостохранилищ [57, 58]. В результате происходили такие инциденты, как прорывы хвостохранилищ, например, прорыв на шахте Голд-Кинг в Колорадо в 2015 году. Он привёл к выбросу миллионов литров кислого дренажа в реку Анимас [58]. После этой катастрофы в США были инициированы программы по очистке загрязненных территорий, восстановлению экосистем, в том числе и с использованием метода фиторемедиации.

В Китае проекты по очистке воды с помощью фиторемедиации используются для обработки сточных вод, содержащих тяжелые металлы.

Для восстановления Западного озера (Ханчжоу, Китай) были высажены водные растения, которые использовались для очистки сточных вод, поступающих в озеро, что позволило восстановить биоразнообразие и улучшить качество воды [59].

В Германии и других европейских странах применяются технологии фиторемедиации в зонах бывших промышленных объектов для очистки почвы от тяжелых металлов [60,61]. Достаточно универсальным подходом для очистки почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, на бывших промышленных площадках является фиторемедиация с использованием ивы (*лат. Salix*) и тополя (*лат. Populus*): полевые испытания в Великобритании показали, что концентрации кадмия и цинка в стеблях и листве ивы (*лат. Salix*) в 4–13 раз превышали доступные для растений концентрации в почве, а сочетание фитоэкстракции и фитостабилизации позволяет управлять остаточным загрязнением в рамках 25–30-летнего жизненного цикла. [62]. Использование ивы (*лат. Salix*) и тополя (*лат. Populus*) позволило существенно снизить уровни этих металлов.

В промышленном районе Рур проводятся исследования по влиянию различных видов растений на восстановление почвы, а также разрабатываются

стратегии по интеграции восстановленных земель в городскую инфраструктуру [63].

Применение фиторемедиации как метода очистки загрязненных земель и водоемов регулируется различными законодательными и нормативными актами в разных странах [64-71], например:

1. Руководство Агентства по охране окружающей среды США (EPA) — «Introduction to Phytoremediation»: методический документ EPA, определяющий терминологию и рамки применимости фиторемедиации на загрязнённых участках для регулирующих органов и владельцев площадок (США);

2. Национальный план действий при разливах нефти и опасных веществ (National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan, NCP, 40 CFR Part 300) — определяет порядок выбора методов устранения загрязнения в рамках программы Superfund, включая биологические технологии восстановления (США);

3. Директива 2004/35/ЕС об экологической ответственности — устанавливает рамки предотвращения и ликвидации последствий вреда окружающей среде, включая восстановление загрязнённых территорий за счёт ответственных лиц. Директива регулирует ответственность за экологические ущербы и включает принципы восстановления, в том числе через использование фиторемедиации для восстановления загрязненных территорий (ЕС);

4. Директива 2008/98/ЕС об отходах — регулирует обращение с отходами, в том числе с извлечёнными загрязнёнными грунтами, определяя требования к их переработке и повторному использованию (ЕС);

5. Канадский закон о защите окружающей среды 1999 года (Canadian Environmental Protection Act, CEPA) — рамочный акт, в рамках которого осуществляются мероприятия по очистке загрязнённых участков (Канада);

6. Штатные законы об охране окружающей среды и обращении с загрязнёнными землями — например, Contaminated Land Management Act 1997 в Новом Южном Уэльсе, предусматривающий вмешательство EPA штата в случаях значимого загрязнения (Австралия);

7. Закон КНР об охране окружающей среды (пересмотр 2014 года) и Закон КНР о предотвращении загрязнения почв и борьбе с ним (2018) — первый профильный почвенный закон Китая, установивший обязательства по оценке рисков и восстановлению загрязнённых почв (Китай).

Несмотря на многочисленные преимущества, фиторемедиация имеет несколько существенных недостатков. Один из них — это длительное время, необходимое для полной рекультивации. Кроме того, для достижения оптимальных результатов требуется тщательная предварительная оценка и подбор видов растений в зависимости от специфики загрязненной местности [72].

1.4. Сравнительный анализ растений и хелатирующих добавок, применяемых в индуцирующей фиторемедиации

Для успешного применения индуцирующей фиторемедиации необходимо сделать правильный выбор вида растений для применения на загрязненной почве или в водоеме, т.к. растения имеют разную устойчивость к металлам, механизмы накопления и скорость переноса тяжелых металлов [73-77]. В таблице 3 приведены исследования в области фиторемедиации с помощью растений.

Таблица 3 - Исследования с применением технологии фиторемедиации

Растения	Металлы	Добавки	Результат
Кукуруза (*лат. Zea mays*) Ива (*лат. Salix*) Тополь (*лат. Populus)*	Кадмий, ртуть, цинк, медь		Максимальное поглощение кадмия (1,5-1,73 мг/кг) и цинка (242-268 мг/кг) надземной биомассой, главным образом в листьях, было обнаружено у ивы (*лат. Salix*). Медь и ртуть накапливались корнями кукурузы (*лат. Zea mays*). Тополь (*лат. Populus)* продемонстрировал максимальное поглощение кадмия и цинка надземной биомассой (201 мг Cd/м^2 и 38 200 мг Zn/м^2.

Продолжение таблицы 3

Растения	Металлы	Добавки	Результат
			Наибольшее поглощение ртути различается в зависимости от общего содержания ртути в почве. Однако ива (*лат. Salix*) поглощает наибольшее количество ртути при более низком ее содержании в почве (44,6 мг/м^2). Кукуруза (*лат. Zea mays*) имеет большее накопление с более высоким содержанием ртути (92 мг/м^2) [78].
Осина (*лат. Populus tremula* × *trem uloides*)	Кадмий, хром, медь, никель, ванадий, цинк		У осины в листьях накапливались только кадмий и цинк – 35 мг/кг и 2400 мг/кг соответственно. Между концентрациями кадмия и цинка и коэффициентами биоаккумуляции в листьях, ветвях и корнях наблюдалась сильная корреляция, что указывает на схожие механизмы переноса этих двух металлов [79].
Подсолнечник (*лат. Helianthus annuus*)	Свинец, кадмий, мышьяк, цинк	Биоуголь	Внесение биоугля стимулировало рост подсолнечника (*лат. Helianthus annuus*), но только при использовании биоугля в концентрации 5%. Использование биоугля привело больше всего к аккумуляции свинца, кадмия, мышьяка и цинка в листьях. Общее количество накопленных свинца, кадмия и мышьяка в растениях подсолнечника (*лат. Helianthus annuus*) увеличилось на 22,9–58,9%, 15,8–42,3 % и 67,9–110 % соответственно по сравнению с контрольным вариантом. В результате выращивания данного растения концентрации свинца, кадмия, мышьяка и цинка в загрязнённой почве достоверно снизились на 12,4%, 11%, 4,35% и 8,17% соответственно по сравнению с таковой до посадки подсолнечника (*лат. Helianthus annuus*) [80].

Продолжение таблицы 3

Растения	Металлы	Добавки	Результат
Лебеда (*лат. Atriplex halimus, лат. Atriplex atacamensis*)	Мышьяк		Лебеда (*лат. Atriplex halimus)* накапливала мышьяк преимущественно в листьях, тогда как лебеда (*лат. Atriplex atacamensis*) – в корнях. Через 30 и 90 дней эксперимента лебеда (*лат. Atriplex halimus)* демонстрировала сходные концентрации мышьяка в листьях (около 5,5 мг/кг), а концентрации мышьяка в стеблях и корнях составили до 4,73 и 16,3 мг/кг соответственно. У лебеды (*лат. Atriplex atacamensis*) концентрация мышьяка составила 2,6 мг/кг в листьях, 3,2 мг/кг в стеблях и 6,9 мг/кг в корнях. Результаты эксперимента продемонстрировали, что растения устойчивы к загрязнению мышьяком и могут быть рекомендованы для создания растительного покрова на загрязненных мышьяком почвах [81].
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) Люпин (*лат. Lupinus Albus*)	Ртуть, мышьяк	Тиосульфат аммония	Тиосульфат аммония вызывал повышение концентрации ртути, мышьяка в надземных органах горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*) и люпина (*лат. Lupinus Albus*). Концентрация ртути в надземных органах достигла 867 мг/кг у горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*) и 114 мг/кг у люпина (*лат. Lupinus Albus*) [82].
Горчица белая (*лат. Sinapis alba*) Овес (*лат. Avena sativa*)	Кадмий	Мочевина, целлюлоза	Горчица белая (*лат. Sinapis alba*) и овес (*лат. Avena sativa*) обладают фитостабилизирующим потенциалом в отношении кадмия [83].

Продолжение таблицы 3

Растения	Металлы	Добавки	Результат
Подсолнечник (*лат. Helianthus annuus*) Горчица белая (*лат.* S*inapis alba*)	Цинк		Результаты эксперимента показали, что в долгосрочной перспективе выращивание культур может снизить уровень загрязнения почвы цинком. Относительно высокая толерантность подсолнечника (*лат. Helianthus annuus*) и горчицы белой (*лат.* S*inapis alba*) к загрязнению цинком и быстрый рост этих видов демонстрируют возможность их применения для фитоэкстракции и фитостабилизации загрязненной цинком почвы [84].
Рапс (*лат. Brassica napus*)	Свинец, цинк, кадмий	Компост и биогумус	Добавление компоста и биогумуса приводит к снижению содержания свинца, цинка и кадмия в корнях и стеблях, в то время как содержание свинца и кадмия увеличивается в стручках рапса (*лат. Brassica napus*). Рапс (*лат. Brassica napus*) оказался устойчивым к тяжелым металлам [85].
Мискантус (*лат. Miscanthus giganteus*)	Мышьяк, кадмий, кобальт, хром, медь и др.		Только кадмий, хром и свинец накапливались в корнях в концентрациях выше, чем в субстрате, но не переносились в надземные части. Результаты исследований показали, что мискантус (*лат. Miscanthus giganteus*) обладает определенным потенциалом для фиторемедиации [86].
Китайский папоротник (*лат. Pteris vittata*)	Мышьяк		Китайский папоротник (*лат. Pteris vittata*) оказался растением-гипераккумулятором мышьяка (около 16 000 мг/кг). Более 95% мышьяка накапливалось в листьях и корневищах [87].

Продолжение таблицы 3

Растения	Металлы	Добавки	Результат
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*)	Свинец	EDTA/электрический ток	Применение EDTA увеличило накопление свинца в горчице сарепсткой (*лат. Brassica juncea*). Использование EDTA совместно с электрическим током привело к увеличению скорости аккумуляции свинца в 2-4 раза [88].
Латук (*лат. Lactuca sativa*)	Кадмий		Было установлено, что латук (*лат. Lactuca sativa*) имеет большую способность накапливать кадмий. Концентрации кадмия оказались в два раза выше в корнях, чем в побегах [89].
Табак (*лат. Nicotiana tabacum)*	Кадмий		Табак (*лат. Nicotiana tabacum)* обладает склонностью к накоплению кадмия, особенно в листьях [90].
Кукуруза (*лат. Zea mays*)	Свинец, титан	DTPA, щавелевая кислота	Результаты показали, что по сравнению с контрольной группой аккумуляция свинца и титана увеличилась на 86%, на 43% в присутствии щавелевой кислоты [91].
Садовая герань (*лат. Pelargonium zonale, лат. Pelargonium hortorum)*	Кадмий, свинец	EDTA	При добавлении 5 ммоль/кг EDTA содержание свинца в побегах садовой герани (*лат. Pelargonium hortorum* и *лат. Pelargonium zonale)* увеличилось на 50,9% и 42,2% соответственно. Растения садовой герани (*лат. Pelargonium hortorum* и *лат. Pelargonium zonale)* аккумулировали в 2,7 и 1,6 раза больше кадмия в побегах при концентрации EDTA 4 и 2 ммоль/кг соответственно [92].

Продолжение таблицы 3

Растения	Металлы	Добавки	Результат
Обыкновенный дурнишник (*лат. Xanthium strumarium*)	Кадмий, цинк, никель, свинец		Коэффициент биоаккумуляции составил: для никеля – 1,65; для кадмия – 1,57; свинца – 1,048 [93].
Птерис ленточный *(лат. Pteris vittata)*	Мышьяк		Выявлено, что концентрация мышьяка в поверхностном слое почвы снизилась со 190 до 140 мг/кг [94].
Люцерна (*лат. Medicago sativa*)	Кадмий, кобальт, хром, медь, железо, марганец, никель, свинец, цинк		Надземная часть люцерны (*лат. Medicago sativa*) накапливала значительно более высокие концентрации свинца (26,03 мг/кг) и цинка (83,67 мг/кг) по сравнению с корнями, у марганца – самый сильный коэффициент транслокации (> 1,8) [95].
Горчица белая (*лат.* S*inapis alba*)	Мышьяк, кадмий, никель, свинец	DTPA, $CaCl_2$, EDTA и др.	Горчица белая (*лат.* S*inapis alba*) продемонстрировала хорошую способность накапливать следующие металлы: кадмий и никель, стабилизировать мышьяк на уровне подземной части, блокировать свинец в почве [96].

В результате исследований можно сделать вывод, что в основном используются растения из следующих семейств: крестоцветные (горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*), редька масличная (*лат. Raphanus sativus*), кресс-салат (*лат. Lepidium sativum*) и т.д.), злаковые (кукуруза (*лат. Zea mays*),

рожь (*лат. Secale cereale*), овес (*лат. Avena sativa*) и т.д), бобовые (горох (*лат. Pisum sativum*), соя (*лат. Glycine max*), люпин (*лат. Lupinus albus*), клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*), фасоль обыкновенная (*лат. Phaseolus vulgaris*) и т.д.). Для очистки водных объектов могут применяться укореняющиеся растения. Они могут поглощать поллютанты не только с поверхности водного объекта, но и из донных отложений. Данный вид растений накапливает тяжелые металлы с помощью развитой корневой системы, что позволяет транспортировать поглощенные вещества со дна водоема в верхнюю часть растения. Характеристика различных растений, имеющих потенциал для очистки загрязненных вод, представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика различных растений, имеющих потенциал для очистки загрязненных вод

Вид растения	Характеристика
Ряска малая (*лат. Lemna minor*)	Заселяет преимущественно водоемы со стоячей или медленно текучей водой с илистым дном. Растение пресноводное. Многие исследователи отмечают высокую поглотительную способность ряски малой (*лат. Lemna minor*) по сравнению с другими водными растениями. Содержание тяжелых металлов в ряске (*лат. Lemna minor*) было больше в несколько раз по сравнению с рогозом широколистным (*лат. Typha latifolia*) и частухой обыкновенной (*лат. Alisma plantago-aquatica*). Исследователи отмечают, что погруженные в воду растения накапливают в 2-3 раза больше тяжелых металлов (например, цинк), чем надводные и полуводные растения. Ряска малая (*лат. Lemna minor*) может поглощать железо, никель, цинк и марганец.

Продолжение таблицы 4

Вид растения	Характеристика
Ряска трехдольная (*лат. Lemna trisulca*)	Отличается от всех остальных видов рясок тем, что полностью погружена в воду и только во время цветения всплывает на поверхность. Данный вид довольно устойчив в различных экологических условиях. Встречается в озерах или неглубоких водотоках с достаточно сильным течением. Данный вид также отличается высокой способностью к накоплению тяжелых металлов.
Элодея канадская (*лат. Elodea canadensis Michx.*)	Данный вид растений распространен в водоемах с несильным течением. Элодея канадская (*лат. Elodea canadensis Michx.*) является свободноплавающим в толще воды растением. Среди погруженных в воду растений доказаны очень высокие способности к биоочистке. Широко известны свойства элодеи (*лат. Elodea canadensis Michx.*) извлекать из воды различные вещества и химические элементы. В присутствии элодеи канадской (*лат. Elodea canadensis Michx.*) наблюдается активное разложение нефти. В эксперименте в сосудах с элодеей при концентрации нефти 1 г/л воды уже на 26-й день от нефти было свободно 50% площади. При анализе экспериментальных данных было установлено, что элодея активно аккумулирует медь, цинк, никель. Данное растение весьма перспективно для фиторемедиации.

Продолжение таблицы 4

Вид растения	Характеристика
Водокрас обыкновенный (*лат. Hydrocharis morsus-ranae*)	Водокрас обыкновенный (*лат. Hydrocharis morsus-ranae*) развивается до глубины воды в 1 м в слабопроточных или стоячих водах с илистыми, песчаными грунтами. Распространен в Европейской части России и хорошо очищает водные объекты от органических загрязнений.
Роголистник погруженный (*лат. Ceratophyllum demersum*)	Погруженный свободноплавающий гидрофит, многолетник, закрепляется в грунте с помощью нижних мутовок листьев. Он распространен на незначительных глубинах со средней и значительной мутностью воды в водоемах. Отмечается высокая способность роголистника погруженного (*лат. Ceratophyllum demersum*) к фиторемедиации вод. Выдерживает загрязнение при превышении предельно-допустимых концентраций таких веществ, как фосфор, азот и хлорорганические соединения.
Рдест гребенчатый (*лат. Stuckenia pectinata*)	Растение многолетнее, горизонтально-корневищное. Растение распространено в озерах, прудах, реках. Произрастает на мелководье.
Рдест плавающий (*лат. Potamogeton natans*)	Растение обитает в стоячих водах и медленно текущих водах. Применяют при очистке сточных вод и в конструкции биоплато.
Осока водяная (*лат. Carex aquatilis Wahlenb.*)	Многолетнее растение с корневищем. Растет в водоемах, болотах, прудах, заболоченной местности. Данное растение перспективно для очистки от нефтепродуктов и минеральных солей.

Продолжение таблицы 4

Вид растения	Характеристика
Камыш озерный (*лат. Schoenoplectus lacustris*)	Многолетнее растение, произрастает в озерах, заболоченных местах. Имеет довольно высокие адаптивные способности и может произрастать в сильно загрязненных местах. Способен удалять различные органические вещества. За сутки в присутствии камыша озерного (*лат. Schoenoplectus lacustris*) перманганатная окисляемость растворенного органического вещества снижается на 70-95%. Высока роль в разложении нефти и нефтепродуктов. В экспериментах показано, что скорость разложения нефти в его присутствии заметно выше, чем в присутствии рогоза узколистного (*лат. Typha angustifolia*).
Манник большой (*лат. Glyceria maxima Hartm.*)	Многолетнее растение, произрастает в озерах, прудах, заболоченных местах. Данный вид применяется в очистке сточных вод.
Рогоз широколистный (*лат. Typha latifolia*)	Многолетнее растение с мощным корневищем. Произрастает в различных водных объектах (болота, водоемы, озера). Исследователями было установлено, что рогоз широколистный (*лат. Typha latifolia*) повышает скорость и эффективность удаления аммонийного азота и уменьшает вымывание микроорганизмов.
Рогоз узколистный (*лат. Typha angustifolia*)	Многолетнее растение с мощным корневищем. Растет на мелководье. Рогоз узколистный (*лат. Typha angustifolia*) имеет повышенную устойчивость к загрязненным водам, особенно с высоким содержанием азота, фосфора.

Продолжение таблицы 4

Вид растения	Характеристика
Стрелолист обыкновенный (*лат. Sagittaria sagittifolia*)	Многолетнее растение, частично или полностью погруженное в воду. Применяется для очистки сточных вод в конструкциях биоплато.
Сусак зонтичный (*лат. Butomus umbellatus*)	Многолетнее растение, с горизонтальным корневищем. Данное растение широко распространено в стоячих и текущих водоемах. Сусак зонтичный (*лат. Butomus umbellatus*) может применяться в конструкциях биоплато и применяется для очистки сточных вод.
Вахта трехлистная (*лат. Menyanthes trifoliata*)	Многолетнее растение с длинным корневищем. Предпочитает медленно текущие водоемы. Данное растение является довольно устойчивым к изменениям окружающей среды.
Болотник обоеполый (*лат. Callitriche hermaphroditica*)	Данный вид растений предпочитает водоемы с медленно текущей водой. Данное растение является довольно устойчивым к изменениям окружающей среды.
Горец земноводный (*лат. Persicaria amphibia*)	Многолетнее растение, произрастает в медленно текущих и стоячих водах, озерах, прудах, образуя крупные заросли.
Эйхорния, или водный гиацинт (*лат. Eichhornia*)	Однолетнее растение, произрастает в озерах и прудах. Данное растение может произрастать в загрязненных водах различного техногенного характера. Эйхорния (*лат. Eichhornia*) может очищать воду от тяжелых металлов, нефтепродуктов, ПАВ и органических соединений.
Ирис болотный (*лат. Iris pseudacorus*)	Многолетнее растение, с корневищем. Растение произрастает на болотах и на мелководье. Данный вид растений способен очищать сточные воды от тяжелых металлов.

По результатам обзора растений из таблицы 4 для очистки и доочистки вод различного природного характера могут использоваться растения семейств: рдестовые, рясковые, лютиковые, водокрасовые и болотниковые.

Поглощение и накопление тяжелых металлов в водоеме зависит от его типа и гидрологического режима. Так, гидрофиты, имеющие развитое корневище, транспортируют загрязняющие вещества из корней к листьям. Погруженные макрофиты накапливают больше тяжелых металлов по сравнению с плейстофитами.

Способность водных растений поглощать тяжелые металлы, механизмы, с помощью которых происходит поглощение, и эффекты накопления тяжелых металлов в водных растениях могут отличаться от способности, механизмов и эффектов у неводных растений.

Важным фактором индуцирующей фиторемедиации помимо выбора растения является выбор хелатирующей добавки. Высокие концентрации тяжелых металлов в растительных тканях и биомассе считаются ключевым фактором для успешной фитоэкстракции почв, загрязненных тяжелыми металлами [97-99]. Естественные уровни содержания тяжелых металлов в почве относительно высоки, и большинство из них являются не фитодоступными и плохо растворимыми Повышенное поглощение происходит за счет образования растворимых комплексов «металл - хелатирующий агент». Большинство растений способны поглощать комплексы «металл -хелатирующий агент» [100-102].

Хелатирующие агенты представляют собой органические или неорганические соединения, способные связывать ионы металлов с образованием сложной кольцеобразной структуры, называемой «хелатом». Хелатирующие агенты обладают «лигандными» связывающими атомами, которые образуют либо две ковалентные связи, либо одну ковалентную и одну координатную или две координатные связи в случае бидентатных хелатов (Рисунок 5). В основном атомы, такие как S, N и O, функционируют как атомы

лиганда в форме химических групп, таких как -SH, -SS, -NH_2, =NH, -OH, -OPO_3H или C=O. Бидентатные или полудентатные лиганды образуют кольцевые структуры, которые включают ион металла и двухлигандные атомы, присоединенные к металлу. Многие доноры действуют как бидентатные лиганды. Пятичленные хелатные кольца являются особенно стабильными, и они часто образуются лигандами с YCCY-скелтонами, такими как Y-CH_2 -CH_2 -Y, Y-CO-CH_2 -Y и т.д., где Y представляет собой -OR, -NR_2, -O, -S, -NR и др. Существуют также примеры неорганических хелатных лигандов, которые образуют пятичленное кольцо с ионами металлов. Возможны другие типы хелатирующих лигандов, таких как EDTA , который является гексадентатным лигандом. В простейшем случае протон (H^+), который может поглощать неподеленную пару электронов лиганд-связывающего атома(ов) хелатора, может быть вовлечен в формирование координационного комплекса [103].

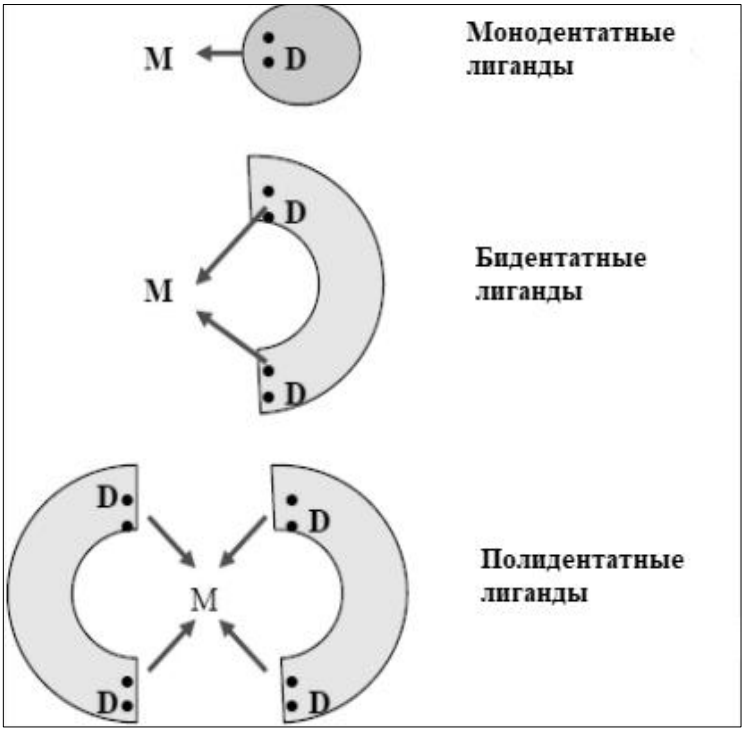


Рисунок 5 - Образование комплексов металлических лигандов с использованием моно-, би- и полидентатных лигандов

Различные виды хелатирующих агентов, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), этиленгликольтетрауксусная

кислота (EGTA) (Рисунок 6), додецилсульфат натрия, тиосульфат натрия, трилон Б, и т.д. могут быть использованы для стимулирования и повышения способности фитоэкстракции у растений. Хелатирующие агенты мобилизуют тяжелые металлы, улучшают поглощение металла через корни растений.

Также эффективность фиторемедиации можно повысить с помощью функциональных и росторегулирующих добавок.

Данные добавки повышают сопротивляемость растений неблагоприятным факторам среды и заболеваниям, способствуют накоплению растением полезных веществ, развитию корневой системы, распределению полезных веществ, а также облегчают перенос металлов из почвы через корни в ткани побегов [104,105].

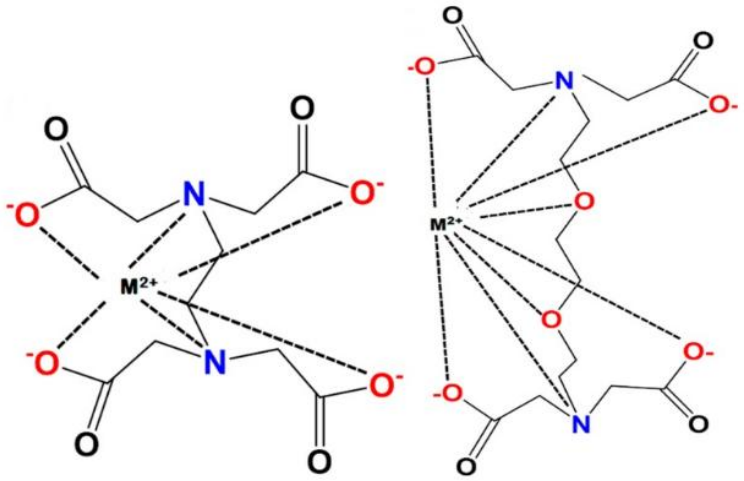


Рисунок 6 - Химическая структура этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), этиленгликольтетрауксусной кислоты (EGTA)

Механизмы фитоэкстракции показывают, что повышение эффективности поглощения ТМ растениями зависит от многих факторов, в том числе от вида хелатирующего агента (добавки), а также функциональной или росторегулирующей добавки. Например, ртуть в периодической таблице относится к цинковой группе d-металлов наряду с цинком и кадмием.

Кроме этого элементы группы обладают высоким сродством к сульфгидрильным группам, которое существенно снижается в ряду ртуть > кадмий > цинк. Сродство к донорному атому серы особенно высоко у ртути.

Ион ртути легко поляризуется, что способствует образованию ковалентных связей с мягкими донорами (-S, -N, -P). Ионы ртути реагируют с тиосульфатом натрия, образуя комплексные соединения. Тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$) выступает в роли лиганда, координируясь с ионом ртути, поэтому данный хелатирующий агент эффективен для аккумуляции ртути.

При анализе по опубликованных данных автором выделены следующие основные группы соединений (Рисунок 7), которые были использованы исследователями в качестве хелатирующих (агентов), росторегулирующих, функциональных добавок для увеличения фитоэкстракции ТМ:

- Неорганические соединения (например, тиосульфаты, галогениды, тиоцианаты, соляная кислота);
- Синтетические полиаминокарбоновые кислоты;
- Низкомолекулярные органические кислоты [106-108].

Схематически условная классификация тестированных видов хелатирующих (агентов), росторегулирующих, функциональных добавок для фитоэкстракции тяжелых металлов представлена на рисунке 7.

Тиосульфаты (аммония или натрия) широко используются в мире в качестве выщелачивающих реагентов в процессах обогащения золотосодержащих руд.

Было установлено, что сульфиты весьма склонны к комплексообразованию. Особенно ярко эта тенденция выражена по отношению к катионам золота и платиновых металлов, серебра, ртути, одновалентной меди и др. Получаемые при этом комплексные соединения отвечают следующим формулам: $Na_2[Me(SO_3)_2]$; $Na_6[Me(SO_3)_4]$; $Na_3[Me(SO_3)_3]$; $Na_3[Me(SO_3)_2]$; $Na_5[Me(SO_3)_4]$ и др. Значительное увеличение поглощения ТМ, сравнимое с добавлением тиосульфатов, было вызвано также обработкой субстрата сульфитом натрия (Na_2SO_3), что также объясняется выраженной склонностью сульфитов к образованию многих комплексных форм с ТМ.

Синтетически органических соединений способных образовывать циклические структуры (хелаты) с катионами металлов привело к необычайному многообразию их применения.

Наибольшее распространение получили комплексоны класса полиаминополикарбоновых кислот, среди которых наиважнейшим представителем является этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), благодаря очень удачному сочетанию хелатирующих свойств и экономической доступности.

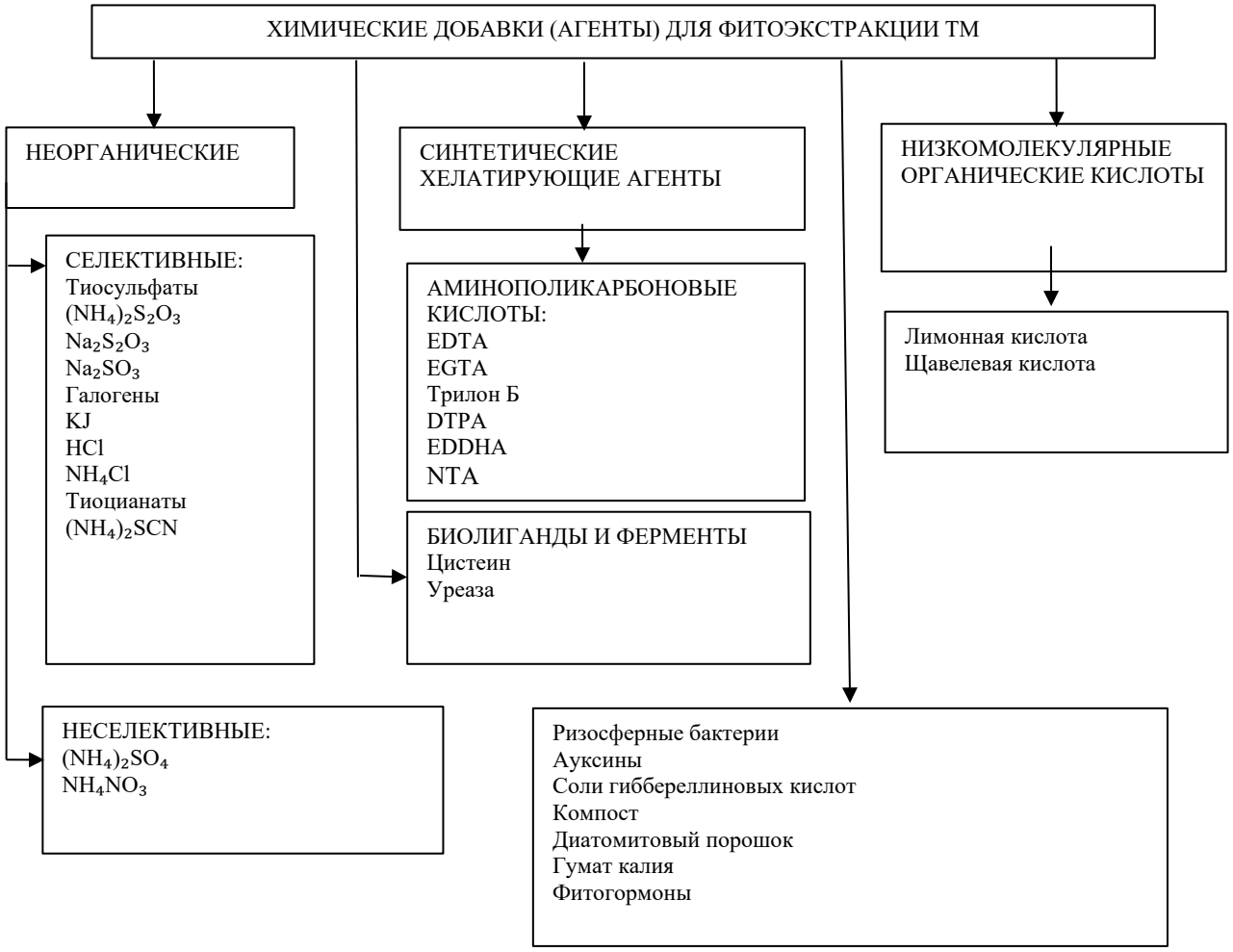


Рисунок 7 - Химические добавки (агенты) для фитоэкстракции тяжелых металлов

В целом в опубликованных в литературе данных присутствуют весьма различные результаты EDTA-индуцирования: от весьма незначительного эффекта до гипераккумуляции – более чем 100-кратного усиления накопления.

Эффективность фитоэкстракции необходимо рассматривать как многопараметрическую функцию взаимодействия между почвой, видом (и сортом) растения, ассистирующим реагентом, природой иона металла и

временем/методом обработки. Каждое исследование является конкретным случаем и должно оцениваться на индивидуальной основе.

Также были проведены исследования NTA, как потенциального индуктора для поглощения тяжелых металлов растениями. NTA обладает важным преимуществом – высокой скоростью биоразложения.

При применении NTA удалось зафиксировать увеличение аккумуляции ртути в 2,23 раза, 3,65 раза и 1,45 раза для лебеды (*лат. Atriplex codonocarpa*), травы кенгуру-валлаби (*лат. Rytidosperma caespitosum Gaudich*) и ветивера (*лат. Chrysopogon zizanioides*) соответственно. Но поведение растений было различным. Ветивер (*лат. Chrysopogon zizanioides*) слабо аккумулировал ртуть, в траве кенгуру-валлаби (*лат. Rytidosperma caespitosum Gaudich*) ртуть была локализована в основном в корнях, а наилучший результат показала лебеда (*лат. Atriplex codonocarpa*) [110].

Безусловно, комплексоны, особенно EDTA, являются универсальным вспомогательным хелатирующим агентом.

Для повышения эффективности фитоэкстракции особенно перспективны методы комбинирования, в которых вещества и микроорганизмы взаимно усиливают/дополняют действие друг друга. Суммарный эффект может выражаться не только прямым образом через повышение содержания металла-загрязнителя в надземной части растения, но и косвенно через повышение биомассы, выживаемости и устойчивости растений к стрессу.

В последнее время активно исследуется потенциал ассоциативных ризосферных микроорганизмов, эндофитных грибов, экзогенных фитогормонов и их сочетаний с хелатирующими агентами при фитоэкстракции.

Исследования показали, что после обработки тиосульфатом аммония загрязненного грунта мышьяком и ртутью одновременно на двух культурах: горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*) и люпина белого (*лат. Lupinus albus*), дальнейшее добавление консорциума выделенных микроорганизмов привело к значительному увеличению биомассы и дополнительному повышению концентрации металлов в побегах [109].

Таким образом, комбинированное применение химических добавок с микроорганизмами является эффективной стратегией и заслуживает пристального изучения и дальнейшего развития.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПТИМИЗАЦИИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

2.1. Разработка методики оптимизации фиторемедиационных технологий на искусственно загрязненной почве

Автором работы разработана методика проведения вегетационного эксперимента с подготовкой модельной почвы, загрязненной различными поллютантами, в том числе тяжелыми металлами. Разработанная методика позволяет оптимизировать процесс фиторемедиации за счет использования наиболее перспективных хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок и растений для загрязненной почвы.

Данная методика предназначена для проведения экспериментов в лабораторных условиях.

Методика состоит из четырех этапов:

Первый этап – создание модельной среды. В качестве модельной почвы может выступать чистая естественная незагрязненная почва/почвогрунт (Таблица 5).

Таблица 5 - Характеристика почвогрунта

Торговое наименование	Нормативный документ (ГОСТ/ТУ)	Действующие вещества	Производитель	Где приобретено
Почвогрунт, нейтрализованный «Сад чудес»	ГОСТ Р 51661.4-2000	Торф	ООО «НОРД ПАЛП»	Маркетплейс Ozon

При использовании чистой незагрязненной почвы фиксируют место отбора проб. После естественной сушки почвы/почвогрунта на воздухе удаляются корни растений, гравий и другие посторонние предметы.

В очищенную почву/почвогрунт добавляют соединения поллютантов (тяжелых металлов) в необходимой концентрации (Таблица 6).

Таблица 6 - Соединения тяжелых металлов для приготовления модельной почвы

Название	Химическая формула	Производитель	Чистота
Нитрат свинца	$Pb(NO_3)_2$	ООО «Русский Химик»	хч
Нитрат меди	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч
Нитрат кадмия	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч
Нитрат цинка	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч
Нитрат никеля	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч
Нитрат ртути	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч

После приготовления раствора тяжёлых металлов заданной концентрации его равномерно распыляют на почву с помощью пульверизатора, чтобы концентрация металлов в почве достигла заданного значения. Затем добавляют раствор тяжелых металлов в почву, перемешивают вручную или при помощи встряхивателя. Далее почву, для лучшей гомогенизации внесенных тяжелых металлов высушивают в течение минимум 14 дней в стандартных условиях для образования гомогенной среды.

Второй этап – посев семян растений и внесение хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок.

Вегетационный горшок заполняем на 3/4 объёма полученной модельной почвой, загрязнённой тяжёлыми металлами (Рисунок 8). Добавляем семена растений в количестве от 0,5 до 1 г семян на горшок. Присыпаем их почвой в количестве 5-10 г и поливаем водопроводной водой в объёме 20–30 мл. Подготавливаем этикетку для каждого вегетационного горшка. Этикетка должна содержать номер горшка, сведения о вносимых добавках и растениях (Таблица 7).

Таблица 7 - Пример необходимой информации для этикеток по вегетационному эксперименту

Данные этикетки	Повторности	Концентрации
Контроль (Hg)	3	10 ПДК, 5 ПДК
(Hg) + Трилон Б	3	10 ПДК, 5 ПДК
(Hg) + $К_2$ОЭДФ	3	10 ПДК, 5 ПДК
(Hg) + $К_2$ОЭДФ + GA + IAA	3	10 ПДК, 5 ПДК
(Hg) + $К_2$ОЭДФ + GA + IAA + Fe-хелат	3	10 ПДК, 5 ПДК
(Hg) + Тиосульфат натрия	3	10 ПДК, 5 ПДК



Рисунок 8 - Вегетационные горшки с загрязненным почвогрунтом

Фиксируем данные о семянах растений в таблице 8.

Таблица 8 - Пример данных семян растений

Название растения	Нормативный документ (ГОСТ/ТУ)	Срок годности	Производитель	Где приобретено
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*)	ГОСТ Р 52325-2005	11.12.2025	Гавриш	Маркетплейс Ozon

Добавляем хелатирующие, росторегулирующие, функциональные добавки (Таблица 9).

Третий этап заключается в оценке морфометрических (высота побегов) и физиологических (наличие налета на листовых пластинах, тургор, визуальная оценка) показателей, биомассы надземной и корневой частей растений.

На 4-5 день наблюдаем всходы семян растений (Рисунок 9). Измеряем морфометрические и физиологические показатели растений (высоту, количество ростков) и вносим результаты в таблицу Excel. Добавляем рабочие растворы хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок (Таблица 9) в соответствии с разделом 2.3.



Рисунок 9 - Всходы растений в вегетационном эксперименте

Четвертый этап – пробоподготовка и анализ образцов растений. По окончании эксперимента производим выемку растений. Растения отмываем с помощью водопроводной воды от частиц грунта. Делим растения с помощью ножниц на надземную и корневую части. Сушим растения и грунт на фильтровальной бумаге в течение 7 дней. Также измеряем показатели и вносим результаты в соответствующую таблицу: количество ростков в вегетационном горшке, количество листьев, описание (цвет листьев, состояние ростков, запах), масса сухой надземной части растений, масса сухой корневой части растений, общая масса сухих растений, масса сухого грунта вегетационного горшка (Таблица 10).

Таблица 9 - Хелатирующие, росторегулирующие и функциональные добавки

		Наименование	Нормативный документ	Форма выпуска	Производитель
	Хелатирующие	Тиосульфат натрия	ГОСТ 27068-86	Реактив	ООО «Русский химик»
ДОБАВКИ		Хелат железа-соль этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кислоты (Na(FeEDDHA))		Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)
		Моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA)		Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)
		Дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты ($К_2$ОЭДФ)		Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)
		Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б)		Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)
	Росторегулирующие	Индолил-3-масляная кислота	ТУ 2449-003-28902840-03	Препарат «Корневин»	ООО «Агросинтез»
		Соль гиббереллиновых кислот	ТУ 2337-008-32997408-03	Препарат «Завязь»	ООО «Ортон»
		Монокалийфосфат	ТУ 2186-082-32496445-2015	Удобрение	ОАО «Буйский химический завод»
	Функциональные	Гумат калия	ТУ 2437-132-40245042-2005	Удобрение	
		Диатомитовый порошок	ТУ 5716-001-87796306-2011	Удобрение	
		Экзогенные фитогормоны	Товарный знак №559263	Препарат «Почвовит»	ООО «НПО «ПроТех»
		Концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA		Реактив	РХТУ имени Д.И. Менделеева

Таблица 10 - Показатели, измеряемые в конце вегетационного эксперимента

Этикетка	Описание	Кол-во ростков, шт (на начало эксперимента)	Кол-во ростков шт (последний день эксперимента)	Масса общ. раст.	Масса сухой раст. надз., г.	Масса сухих. корней, г.	Масса сухой почвы в горшке, г.

Пробоподготовка растений проводится в соответствии с Методическими указаниями по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (ЦИНАО, 1992 г.) [111]. Пробы могут быть проанализированы методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной и электротермической атомизацией.

2.2. Разработка методики проведения вегетационного эксперимента с приготовлением модельной воды, загрязненной тяжелыми металлами

Автором работы разработана методика проведения вегетационного эксперимента с приготовлением модельной воды, загрязненной различными поллютантами, в том числе тяжелыми металлами. Разработанная методика позволяет оптимизировать фиторемедиационные технологии за счет подбора комбинации перспективных хелатирующих добавок и растений для загрязненных водных объектов.

Данная методика предназначена для проведения экспериментов в лабораторных условиях и состоит из четырех этапов.

Первый этап заключается в искусственном загрязнении водного объекта путём внесения соединений тяжёлых металлов (Таблица 11) до достижения заданной концентрации. В качестве модельной воды может выступать чистая естественная незагрязненная вода из пруда, реки, водоема/водопроводная вода. Пластиковые контейнеры заполняют водой, затем добавляют тяжелые металлы в необходимых концентрациях.

Таблица 11 - Соединения тяжелых металлов для внесения в воду

Название	Химическая формула	Производитель	Чистота
Сульфат цинка	$ZnSO_4$	ООО «Русский Химик»	хч
Сульфат никеля	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч
Сульфат меди	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ООО «Русский Химик»	хч

Второй этап — посадка растений, применение углеродного волокна различной массы и нанесение хелатирующих добавок на него. Выбранные растения помещают в воду (Рисунок 10).



Рисунок 10 - Проведение экспериментов для водных объектов в лабораторных условиях

Для оценки влияния на очистку загрязненных вод предложено прикрепить к корням растений углеродное волокно разной массы, которое будет представлять собой «искусственные» корни растений. Для создания «искусственных корней» предложены два вида углеродного волокна длиной 20 см и массой 1,6 и 3,2 г соответственно (Рисунок 11).

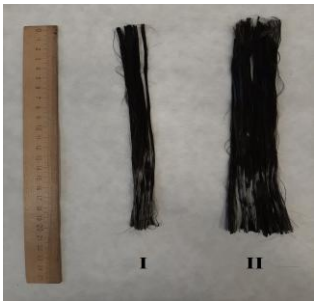


Рисунок 11 - Два вида углеродного волокна длиной 20 см и массой 1,6 и 3,2 г

Также предполагается, что «искусственные» корни будут выступать носителями хелатирующих добавок. (Таблица 12)

Таблица 12 - Хелатирующие добавки для водных объектов

Хелатирующие добавки	Наименование	Нормативный документ	Форма выпуска	Производитель
	Трилон Б	ГОСТ 10652-73	Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)
	K_2ОЭДФ		Реактив	НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)

Подготавливаем этикетки на каждый экспериментальный контейнер. Этикетка должна содержать номер, данные вносимых добавок, растений.

Фиксируем данные по приобретенным водным растениям (данные питомника, количество, срок годности).

Третий этап заключается в оценке физиологических (наличие налета на листовых пластинах, тургор, визуальная оценка) показателей на протяжении вегетационного эксперимента. Физиологические данные вносим в таблицу Excel. Добавляем рабочие растворы хелатирующих, добавок в соответствии с разделом 2.3.

Четвертый этап – пробоподготовка и анализ проб образцов растений и воды. По окончании эксперимента производим выемку растений. Растения отмываем с помощью водопроводной воды. Сушим растения на фильтровальной бумаге в течение 7 дней. Также фиксируем физиологические показатели по окончании эксперимента и вносим в соответствующую таблицу.

Пробоподготовка растений проводится в соответствии с методическими указаниями по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (ЦИНАО, 1992 г.) [111]. Проводим отбор проб воды для дальнейшего анализа. Пробы могут быть проанализированы методами

атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной и электротермической атомизацией.

2.3. Разработка методики приготовления и внесения рабочих растворов хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок

Автором предложен ряд перспективных добавок для оптимизации фиторемедиационных технологий, с предлагаемым способом их внесения, концентрациями и рекомендациями приготовления рабочего раствора (Таблица 13). Перечисленные выше параметры зависят от типа добавки, типа поллютанта, применяемого растения.

В рамках работы автором добавки разделены на три категории:

– хелатирующие добавки;

– росторегулирующие добавки;

– функциональные добавки.

Хелатирующие добавки – добавки, направленные на усиление накопления металлов растениями и увеличение скорости их поглощения. Росторегулирующие добавки – добавки, которые влияют на физиологические процессы роста и развития растений. Функциональные добавки – добавки, которые повышают устойчивость растений к стрессовым условиям, защищают от патогенов и вредителей, удерживают влагу, увеличивают доступность питательных элементов.

Таблица 13 - Предложенные автором хелатирующие, росторегулирующие, функциональные добавки для оптимизации фиторемедиационных технологий для очистки почв от тяжелых металлов

		Наименование	Форма выпуска	Объем добавки/вегетационный горшок	Приготовление рабочего раствора/внесение сухого вещества	Способ добавления	День обработки
ДОБАВКИ	Хелатирующие	Тиосульфат натрия	Реактив по ГОСТ 27068-86	От 10 до 20 мл	132 мг растворяют в 1 литре дистиллированной воды	Полив	С 20 дня, на протяжении 5 дней
		Хелат железа-соль этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кислоты (Na(FeEDDHA))	Реактив НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)	До появления капель на листьях растений	1 мл разбавляют в 1 литре дистиллированной воды	Распыление	На 10,20,30 день с начала эксперимента
		Моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA)	Реактив НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)	От 10 до 20 мл	100 мл 20% раствора MEDBA разбавляют в 1 л дистиллированной воды	Полив	С 20 дня, на протяжении 5 дней
		Дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты (K_2ОЭДФ)	Реактив НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)	От 10 до 20 мл	1 мл разбавляют в 1 литре дистиллированной воды	Полив	С 20 дня, на протяжении 5 дней
		Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б)	Реактив НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)	От 10 до 20 мл	1 мл разбавляют в 1 литре дистиллированной воды	Полив	С 20 дня, на протяжении 5 дней
	Росторегулирующие	Индолил-3-масляная кислота	Препарат «Корневин» по ТУ 2449-003-28902840-03	От 10 до 20 мл	0,7 г препарата растворяют в 1 литре дистиллированной воды	Полив	На 10,20,30 день с начала эксперимента
		Соль гиббереллиновых кислот	Препарат «Завязь» ТУ 2337-008-32997408-03	До появления капель на листьях растений	200 мг препарата растворяют в 1 литре дистиллированной воды	Распыление	На 10,20,30 день с начала эксперимента
		Монокалийфосфат	Удобрение по ТУ 2186-082-32496445-2015	15 мл	1 г препарата растворяют в 1 л дистиллированной воды	Полив	С 20 дня, на протяжении 5 дней
	Функциональные	Гумат калия	Удобрение по ТУ 2437-132-40245042-2005	400 мг	0,1% от сухой массы грунта	Внесение в почву сухого вещества	Перед посадкой растений
		Диатомитовый порошок	Удобрение по ТУ 5716-001-87796306-2011	400 мг	0,1% от сухой массы грунта	Внесение в почву сухого вещества	Перед посадкой растений
		Экзогенные фитогормоны	Препарат «Почвовит» Товарный знак № 559263	20 мл	2 мл препарата разбавляют в 100 мл дистиллированной воды	Полив	На 1,9,17 день с начала эксперимента
		Концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA	Реактив РХТУ имени Д. И. Менделеева	От 10 до 20 мл	2 мл разбавляют в 1 литре дистиллированной воды	Полив	На 10,20,30 день с начала эксперимента

Так, например концентрации реагента K_2ОЭДФ 1, 5 и 10 ммоль/л были выбраны как потенциально эффективные для хелатирования тяжелых металлов и не оказывающие фитотоксического действия. В рамках тестирования данных концентраций были получены морфометрические показатели растений (Приложение 5). На основании этих данных была проведена фитотоксикологическая оценка. В исследованном диапазоне доз (0–10 ммоль/л) K_2ОЭДФ не оказывает угнетающего действия на накопление биомассы.

Также необходимо отметить, что статистически значимых различий между образцами с добавками и контрольным образцами по таким показателям как: гибель и угнетение растений, замедление роста и снижение фитомассы - не было выявлено. Все значения находятся в пределах разброса контрольного образца, что определяет отсутствие фитотоксичности.

Выбранные концентрации подтверждают, что они являются не фитотоксичными.

2.4. Синтез хелатирующих добавок

Среди представленных добавок в разделе 2.3 впервые предложено использовать в индуцирующей фитоэкстракции синтезированную хелатирующую добавку - моноэтаноламинную соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA) [112].

Наиболее распространенным методом получения 2,2'-(этилендитио) диуксусной кислоты является нуклеофильное замещение хлора в дихлорэтане при взаимодействии с тиогликолевой кислотой в щелочной среде с последующим выделением целевого продукта и подкислением реакционного раствора минеральной кислотой с выходом около 70% [113]. Несмотря на простоту метода, его недостатком является необходимость использовать в реакции токсичную и малоустойчивую тиогликолевую кислоту. Несмотря на простоту метода недостатком его является необходимость использовать в реакции токсичной и малоустойчивой тиогликолевой кислоты [114].

Существующий недостаток синтетической химии комплексонов, содержащих тиогликолевые группировки, ликвидирован в 60-70-х годах прошлого столетия. Было установлено, что конденсация тиомочевины с монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) заканчивается образованием амидинотиоуксусной кислоты либо ее циклического аналога – иминотиазолидона [115, 116].

Оба продукта представляют собой вещества белого цвета без запаха, практически нерастворимые в воде, с неограниченным сроком хранения.

В щелочной среде амидинотиоуксусная кислота и иминотиазолидон количественно разлагаются с образованием натриевой соли тиогликолевой кислоты и газообразных аммиака и углекислого газа [112,117].

Дальнейшему развитию химии серосодержащих комплексонов были посвящены исследования по совершенствованию путей синтеза известных хелатов, получению серии новых соединений, выяснению возможностей их использования и изучению реакционной способности тиогликолевой кислоты в реакциях нуклеофильного замещения [112, 118,119].

Количественное образование в процессе гидролиза в щелочной среде тиогликолевой кислоты явилось основанием использовать амидинотиоуксусную кислоту и иминотиазолидон в качестве исходных для получения 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты по представленной ниже схеме в реакции нуклеофильного замещения хлора при взаимодействии с дихлорэтаном в щелочной среде и выделения целевого продукта при подкислении реакционной массы минеральной (например, соляной кислотой) по схеме представленной на рисунке 12.

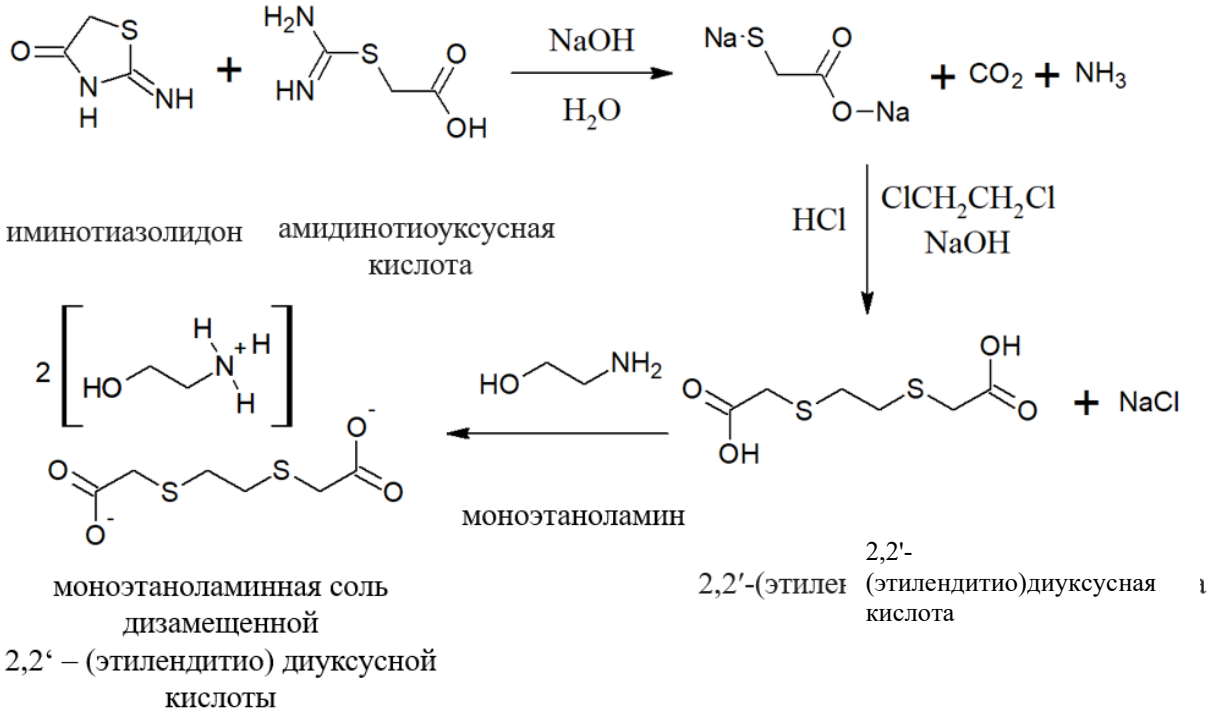


Рисунок 12 - Реакция получения 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты

Исследование процесса получения 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты позволило установить оптимальные условия его осуществления, получить целевой продукт с выходом 70% по разработанной технологической схеме.

Заметим, что 2,2'-(этилендитио)диуксусная кислота практически нерастворима в воде, в связи с чем использование реагента предполагает предварительный его перевод в растворимое состояние. С этой целью впервые предложена моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA).

В рамках работы впервые получен концентрат микроэлементов с содержанием синтезированных хелатов CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA (Рисунок 13) [120].

$$Me(SO_4)+4KOH+H_4EDTA \rightarrow MeK_2EDTA+K_2SO_4+4H_2O \quad (1)$$

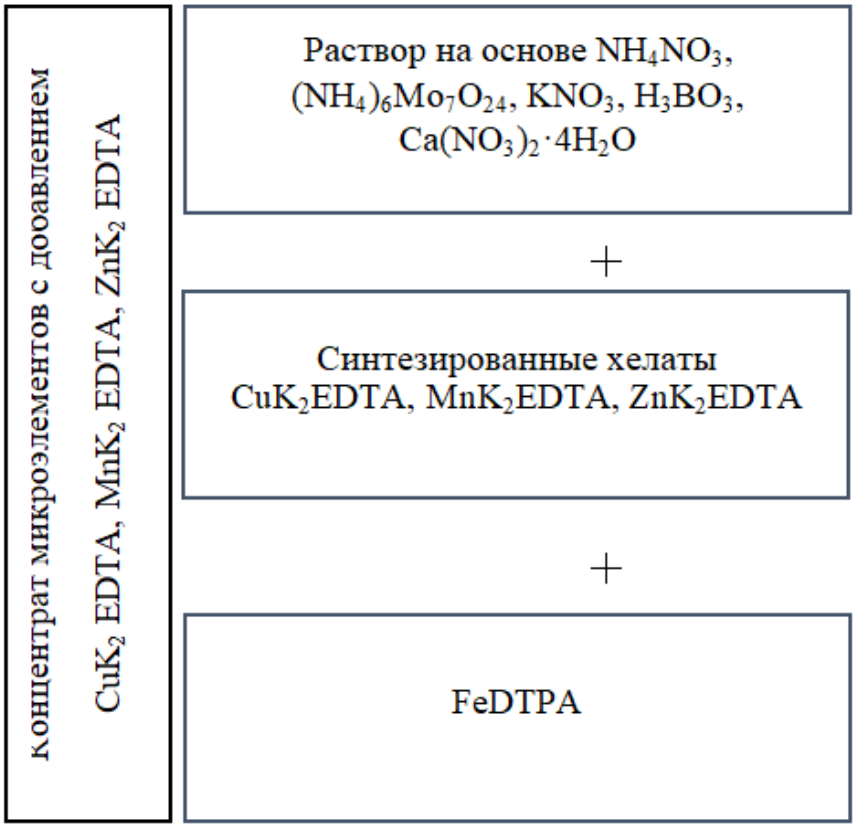


Рисунок 13 - Концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2 EDTA, ZnK_2EDTA

За основу синтеза хелатов использовали международные патенты [121, 122]. Получение хелатов CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA проводили в собранной установке (Рисунок 14) в лаборатории на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» РХТУ имени Д.И. Менделеева. Установка состоит из реакционной колбы с дистиллированной водой, магнитной мешалки, термометра и обратного холодильника с водяным охлаждением. В колбу собранной установки добавляли рассчитанные количества трилона Б и солей металлов — сульфатов марганца, меди и цинка. Полученную суспензию постепенно нагревали до 95 °С в течение двух часов при pH 7. Для регулирования уровня pH добавляли KOH. Затем реакционную колбу охлаждали. Продуктом данного синтеза, например, является MnK_2EDTA.

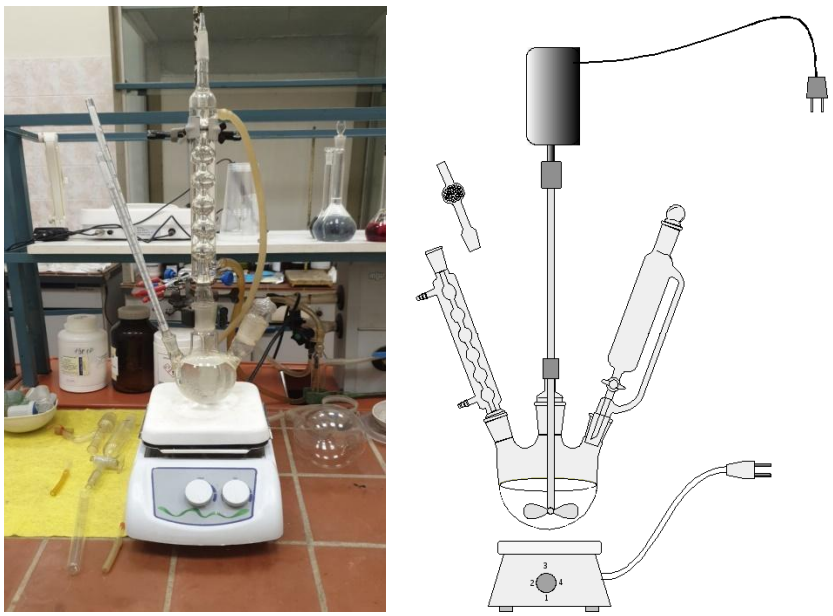


Рисунок 14 - Собранная установка для проведения синтеза

В ходе данного синтеза получали металлокомплекс этилендиаминтетрауксусной кислоты, который добавляли в концентрат микроэлементов.

2.5. Ход проведения экспериментов

При проведении вегетационных экспериментов используется стандартное лабораторное оборудование:

- Стеклянная посуда:
  - – Колбы (мерные, конические, круглодонные);
  - – Пробирки;
  - – Мерные стаканы;
  - – Бюретки и пипетки;
  - – Экстракционные воронки.
- Другие приспособления:
  - – Лабораторные штативы и держатели;
  - – Фильтровальная бумага;
  - – Лабораторные воронки.
- Приборы для нагрева и смешивания:
  - – Электронные нагревательные плиты;

– Водяные бани;

– Магнитные мешалки с подогревом;

– Сушильный шкаф.

- Аналитическое оборудование:

  – Весы (аналитические);

  – pH-метры.

Одним из факторов, оказывающих влияние на жизнедеятельность растений, является солнечная энергия. Питательные вещества, достаточное количество воздуха и влаги не могут в полной мере обеспечить гармоничное развитие растений. Именно фотоны, частицы света, являются энергетическим источником осуществления фотосинтеза – наиважнейшего процесса, происходящего в растениях, в результате которого из углекислого газа, воды и минеральных веществ образуются органические соединения [123]. Недостаточность или отсутствие освещения очень пагубно сказываются на развитии культур по причине деактивации процесса фотосинтеза и, как следствие, ограниченного образования органических веществ.

На жизнедеятельность растений влияет не только интенсивность светового потока, но и продолжительность освещения. В зависимости от этой реакции различают растения длинного дня, для которых требуется световой период не менее 12-18 часов в сутки.

Наиболее важным на начальной стадии роста культур является достаточное количество излучения в синей и фиолетовой областях спектра с длиной волн 380-490 нм. Такое освещение стимулирует образование белков и активизирует вегетацию, в результате чего ускоряются ростовые процессы культур. Ультрафиолетовые лучи с длиной волн 315-380 нм в больших дозах очень вредны, но в ограниченных количествах защищают растительный организм от патогенной микрофлоры, повышают холодоустойчивость растений, препятствуют их «вытягиванию». Световые волны длиной 595-620 нм и 620-720 нм (оранжевого и красного спектра) критически важны для осуществления фотосинтеза, поэтому

наибольшую потребность в них растения испытывают в период цветения и плодоношения [124].

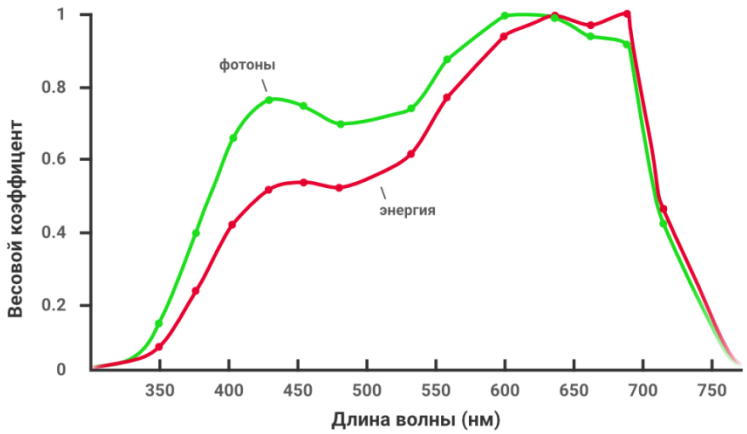


Рисунок 15 - Спектр эффективности фотосинтеза

Ультрафиолет С (280-315 нм) – облучение растений таким излучением имеет негативные последствия, может приводить к гибели клеток и обесцвечиванию листьев/плодов.

Ультрафиолет В (315-380 нм) – это излучение не имеет видимого эффекта на растения.

Ультрафиолет А (380-430 нм) – передозировка ультрафиолетового излучения может быть опасна для листвы, однако малые дозы излучения поглощаются в процессе цветения и созревания плодов и влияют на цвет и биохимический состав (вкус). Как правило, дозы, получаемые растением под воздействием естественного света, достаточны для поддержания этих процессов [124,125].

Температура является одним из ограничивающих факторов, влияющих на первичную продуктивность растений, поскольку она контролирует скорость химических реакций.

Температура – важный фактор, который следует учитывать при оценке качества воды. Помимо собственных эффектов, температура влияет на несколько других параметров и может изменять физические и химические свойства воды:

скорость метаболизма и интенсивность фотосинтеза, токсичность соединений, концентрацию растворённого кислорода, электропроводность, солёность, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), pH и плотность воды. Температура влияет на биологическую активность водных растений, поэтому идеальный температурный диапазон зависит от вида растений. Некоторые организмы, особенно водные растения, процветают при более высоких температурах, а некоторые при низких. Помимо воздействия на водные организмы, высокие температуры воды могут увеличить растворимость и, следовательно, токсичность некоторых соединений. К таким веществам относятся соединения тяжёлых металлов, например кадмия, цинка и свинца. Температура воды может не только увеличить растворимость токсичных соединений, но также может повлиять на пределы устойчивости данного вида растений. Например, смертность от цинка значительно выше при температуре выше 25 °C, чем при температуре ниже 20 °C. Это происходит потому, что проницаемость тканей, скорость метаболизма и потребление кислорода увеличиваются с повышением температуры воды.

Числовое значение pH определяется молярной концентрацией ионов водорода (H^+). Если pH воды будет слишком высоким или слишком низким, обитающие в ней водные организмы погибнут. pH также может влиять на растворимость и токсичность химических веществ и тяжелых металлов в воде. Большинство водных существ предпочитают диапазон pH 6,5-9,0, хотя некоторые могут жить в воде с уровнем pH за пределами этого диапазона [126]. Помимо биологических эффектов, экстремальные уровни pH обычно повышают растворимость элементов и соединений, делая токсичные химические вещества более «мобильными» и увеличивая риск поглощения их водными организмами. Даже незначительные изменения pH могут иметь долгосрочные последствия. Небольшое изменение pH воды может увеличить растворимость фосфора и других питательных веществ, что сделает их более доступными для роста растений [127]. В олиготрофном озере или озере с низким содержанием питательных веществ для растений и высоким уровнем растворенного кислорода

это может вызвать цепную реакцию. Благодаря более доступным питательным веществам, водные растения и водоросли процветают, увеличивая потребность в растворенном кислороде. Это приводит к эвтрофикации озера, богатое питательными веществами и растениями, но с низким содержанием растворенного кислорода. В эвтрофном озере другие организмы, живущие в воде, будут испытывать стресс, даже если уровень pH останется в оптимальном диапазоне [128].

Таким образом, для поддержания оптимальных параметров в вегетационных экспериментах необходимо применение парников, теплиц, фитоламп, датчиков температуры и влажности.

Также все вегетационные эксперименты выполнены в трех повторениях.

Для определения содержания тяжёлых металлов в растениях используется методика определения, основанная на использовании автоклавного (с резистивным нагревом) кислотного разложения анализируемых образцов и последующего анализа полученного раствора двумя многоэлементными методами: атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [112]. Метод АЭС-ИСП (iCAP-6500, Thermo Scientific, США) позволяет определить содержание Li, B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba. Разложение образцов проводят партиями, состоящими из 8 анализируемых образцов, стандартного образца состава и одного контрольного образца или из 8 анализируемых образцов и двух контрольных образцов. Масса навески каждого анализируемого и стандартного образца составляет 200 мг. Образцы после взвешивания переносят в тефлоновые реакционные емкости автоклавов и добавляют 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и 0,5 $см^3$ перекиси водорода (H_2O_2). Реакционные емкости закрывают крышками и герметизируют в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещают в электронагреватель и выдерживают 1 час при температурном режиме 160 ^oC, 1 час при 180 ^oC и 1 час при 200 ^oC. После охлаждения автоклавы открывают в вытяжном шкафу и полученные растворы переносят в полиэтиленовые бюксы. В

каждый бюкс добавляют по 0,1 $см^3$ раствора, содержащего 10 $мг/дм^3$ (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), и объём растворов доводят водой для лабораторного анализа до 10 $см^3$. В качестве контрольных образцов в тефлоновых реакционных емкостях проводят описанные выше процедуры без образца. Конечные растворы используют как контрольные [112].

Определение проводится при следующих параметрах работы спектрометра: выходная мощность генератора – 1200 Вт; отраженная мощность < 5 Вт; тип распылителя концентрический; расход плазмообразующего потока Ar – 13 л/мин; расход вспомогательного потока Ar – 0,8 л/мин; расход потока Ar в распылителе – 0.8 л/мин; расход анализируемого образца – 1,5 мл/мин. Определение содержания элементов в водных растворах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов содержащих, 0,5 и 10 мг/л исследуемых элементов. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не должно превышать 0,2 при измерении содержания этих элементов до 5 ПО и 0,1 при измерении содержания> 5 ПО.

Оставшуюся после вегетационных экспериментов почву также подвергают анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (X-7, Thermo Elemental, США) [112].

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИИ ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

3.1. Подбор индуцирующих добавок (агентов) и растений в зависимости от вида поллютантов в почве и воде (окружающей среде)

Автором работы представлено, что оптимизация фиторемедиационных технологий зависит от:

– типа и уровня загрязнения окружающей среды (почв и водоемов) тяжелыми металлами,

– вида применяемых растений,

– химического состава комплекса добавок.

Тип и расположение биотопа влияют на вид применяемых растений, а растения и уровень загрязнения влияют на тип хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок, поскольку экологические и физико-химические [129-130] особенности места могут определять успешность применения конкретных видов растений [131]. Территория бывшего полигона твёрдых коммунальных отходов (ТКО) «Левобережный», планируемая под лесопарк, может рассматриваться как биотоп с повышенным уровнем загрязнения тяжёлыми металлами (Таблица 14). Это загрязнение опасно и в том числе влияет на Долгопрудненский лесопарк, поскольку данный биотоп граничит с рассматриваемой территорией. Под полигоны отводят отработанные карьеры, участки, свободные от ценных пород деревьев, в лесных массивах, овраги и другие территории.

Для приготовления модельных загрязнённых почв в качестве образца приняты пробы почв бывшего полигона ТКО «Левобережный», так как данные загрязнения (Таблица 14) характерны для полигонов и свалок московского региона.

Полигон ТКО «Левобережный» общей площадью около 37 га расположен на территории г. Химки Московской области в 750 м северо-восточнее жилого

микрорайона «Левобережный» и к югу от г. Долгопрудный. С севера полигон граничит с Долгопрудненским Южным кладбищем, с запада – с проезжей частью Библиотечного пр., с юго-запада и юга – с транспортной развязкой трассы М-11 и Лихачевского шоссе и заводом по переработке ТКО, с юго-востока и востока – с поймой р. Бусинки. К северо-востоку от полигона ТКО «Левобережный» расположен полигон ТКО «Долгопрудненский».

Полигон был образован в середине 1970-х гг. на месте бывшего глиняного карьера рядом с деревней Ново-Киреево. На полигоне складировались в разные годы промышленные отходы предприятий г. Химки и твердые бытовые отходы близлежащих городов и населенных пунктов. Мощность отходов – до 54 м.

На данный момент полигон закрыт. На протяжении нескольких лет обсуждается вопрос его рекультивации. Над проектом работают администрация городского округа Химки вместе с Министерством экологии и природопользования Московской области. Проект рекультивации откладывается из-за высоких рисков. Одной из основных проблем является то, что при вскрытии толщи отходов возможен выброс свалочного газа на жилые районы, находящиеся вблизи полигона.

Таблица 14 - Результаты анализа образцов почв на бывшем полигоне ТКО «Левобережный»

Элемент	**ПДК мг/кг (СанПиН 1.2.3685-21, подвижные формы)**	**Среднее содержание элементов в почве, мг/кг**	**Результаты анализов проб почв, мг/кг**					**Макс. превыш. ПДК**
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	
Zn	23	50	37	48	33	27	51	2,2
Cu	3	20	9,9	21,7	13,2	15,9	18,9	7,2
Co	5	8	5,7	3,9	5,7	5,2	14,2	2,8
Cr^{3+}	6	100	15,7	24,4	13,1	23,5	59	9,8
Ni	4	40	10,2	9,9	5,7	12,6	28,5	7,1

Для разработки технологии ликвидации последствий загрязнения почв полигона ТКО «Левобережный» тяжёлыми металлами автором предложено протестировать следующие растения и добавки (Таблица 15):

Таблица 15 - Подбор растений и добавок для технологии ликвидации последствий загрязнения почв тяжелыми металлами ТКО «Левобережный»

Почва	
Тип загрязнения	Полиметаллическое загрязнение: Cu, Ni, Zn, Cr, Co (уровень загрязнения соответствует пробам в таблице 14)
Вид растения	Горчица белая (*лат. Sinapis alba*) Рожь озимая (*лат. Secale cereale*) Овес яровой (*лат. Avena sativa*) Клевер луговой (*лат. Trifolium pratense*) Редька масличная (*лат. Raphanus sativus*) Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*)
Добавка	Экзогенные гормоны в качестве добавки «Почвовит»

В дальнейшем было проведено исследование для оценки индуцирующего действия фосфорорганического комплексона из класса бисфосфонатов — $К_2$ОЭДФ для определения рабочей концентрации (Таблица 16).

Таблица 16 - Подбор растений и хелатирующей добавки - $К_2$ОЭДФ

Почва			
Тип загрязнения	Полиметаллическое загрязнение: Cu, Zn, Ni (уровень загрязнения: 5 ПДК)		
Вид растения	Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*)		
Добавка	$К_2$ОЭДФ (1 ммоль/л)	$К_2$ОЭДФ (5 ммоль/л)	$К_2$ОЭДФ (10 ммоль/л)

Далее проведён эксперимент по совместному применению K_2ОЭДФ (5 и 10 ммоль/л), гумата калия, диатомитового порошка и хелата железа (Na(FeEDDHA)) (Таблица 17).

Таблица 17 - Подбор растений и хелатирующей добавки - K_2ОЭДФ совместно с экзогенными гормонами, ауксинами, гиббереллинами, гуматом калия, диатомитовым порошком, хелатом железа (Na(FeEDDHA))

Почва				
Тип загрязнения	Полиметаллическое загрязнение: Cu, Ni, Zn, Cr, Co (уровень загрязнения соответствует пробам в таблице 14)			
Вид растения	Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*)			
Добавка	K_2ОЭДФ (5 ммоль/л) гумат калия экзогенные гормоны ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA)	K_2ОЭДФ (5 ммоль/л) экзогенные гормоны ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA)Д диатомитовый порошок	K_2ОЭДФ (10 ммоль/л) гумат калия экзогенные гормоны ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA)	K_2ОЭДФ (10 ммоль/л) экзогенные гормоны ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA) диатомитовый порошок

Результаты проведенных исследований представлены в разделе 3.2.

В данной работе проводились эксперименты на модельных почвах, загрязненных ртутью.

Источниками поступления ртути в окружающую среду, в том числе на полигоны ТКО, являются бытовые приборы (градусники, тонометры, аккумуляторные батареи) и люминесцентные лампы, поскольку они могут выбрасываются с другими коммунальными отходами и не утилизироваться на

специальных предприятиях. Ртуть — металл, который является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды, и загрязнённые ртутью почвы составляют одну из основных мировых проблем [132]. В результате деятельности металлургических заводов, предприятий по производству ртутных элементов, хлора и щёлочи, предприятий по добыче цветных металлов, мусоросжигательных установок и других стационарных источников загрязнения [133] – большие количества ртути попадают в окружающую среду, в первую очередь водоемы и почву [134]. Высокая токсичность, сложная динамика поведения ртути в окружающей среде [135] и тенденция к биоусилению в экосистемах служат основанием для классификации этого химического элемента как глобального загрязнителя [136].

В дальнейшем проведен эксперимент с кресс-салатом (*лат. Lepidium sativum*) и клевером ползучим белым (*лат. Trifolium repens*) (Таблицы 18-20) на модельных почвах с концентрациями 5 и 10 ПДК ртути. В данном исследовании протестированы MEDBA в различных концентрациях (1, 5, 10 ммоль/л), тиосульфат натрия, Na(FeEDDHA) и росторегулирующие добавки.

Таблица 18 - Подбор растений и добавок для технологии ликвидации последствий загрязнения почв ртутью

Почва				
Тип загрязнения	Hg (уровень загрязнения: 5 ПДК)		Hg (уровень загрязнения: 10 ПДК)	
Вид растения	Клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens)*			
Добавка	MEDBA	Трилон Б	Тиосульфат натрия	K_2ОЭДФ

Таблица 19 - Подбор растений и добавок для технологии ликвидации последствий загрязнения почв ртутью

Почва		
Тип загрязнения	Hg (уровень загрязнения: 5 ПДК)	Hg (уровень загрязнения: 10 ПДК)
Вид растения	Клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*)	
Добавка	MEDBA	

Таблица 20 - Подбор растений и добавок для технологии ликвидации последствий загрязнения почв ртутью

Почва				
Тип загрязнения	Hg (уровень загрязнения: 5 ПДК)			
Вид растения	Кресс-салат (*лат. Lepidium sativum*)			
Добавка	MEDBA	MEDBA ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA)	Тиосульфат натрия	Тиосульфат натрия ауксины гиббереллины Na(FeEDDHA)

Результаты проведенных исследований представлены в разделе 3.2.

В модельной загрязненной тяжелыми металлами (цинк, никель, медь) воде, в лабораторных условиях, автором работы предложено использовать углеродное волокно различной массы (1,6 г и 3,2 г) совместно с хелатирующими добавками – трилоном Б и K_2ОЭДФ. Автором было выдвинуто предположение, что углеродные волокна будут выступать в качестве носителя хелатирующих добавок и повышать эффективность очистки воды. Добавление хелатирующих

агентов может увеличить микробное сообщество вокруг искусственных корней и повлиять на поглощение загрязняющих веществ за счет образования комплексов металл-лиганд [137-139]. В данной работе впервые использованы трилон Б и K_2ОЭДФ с углеродным волокном в качестве носителя. В таблице 21 приведены добавки, которые впервые предложено применять на углеродном волокне.

Таблица 21 - Применяемые хелатирующие, росторегулирующие, функциональные добавки для водоемов

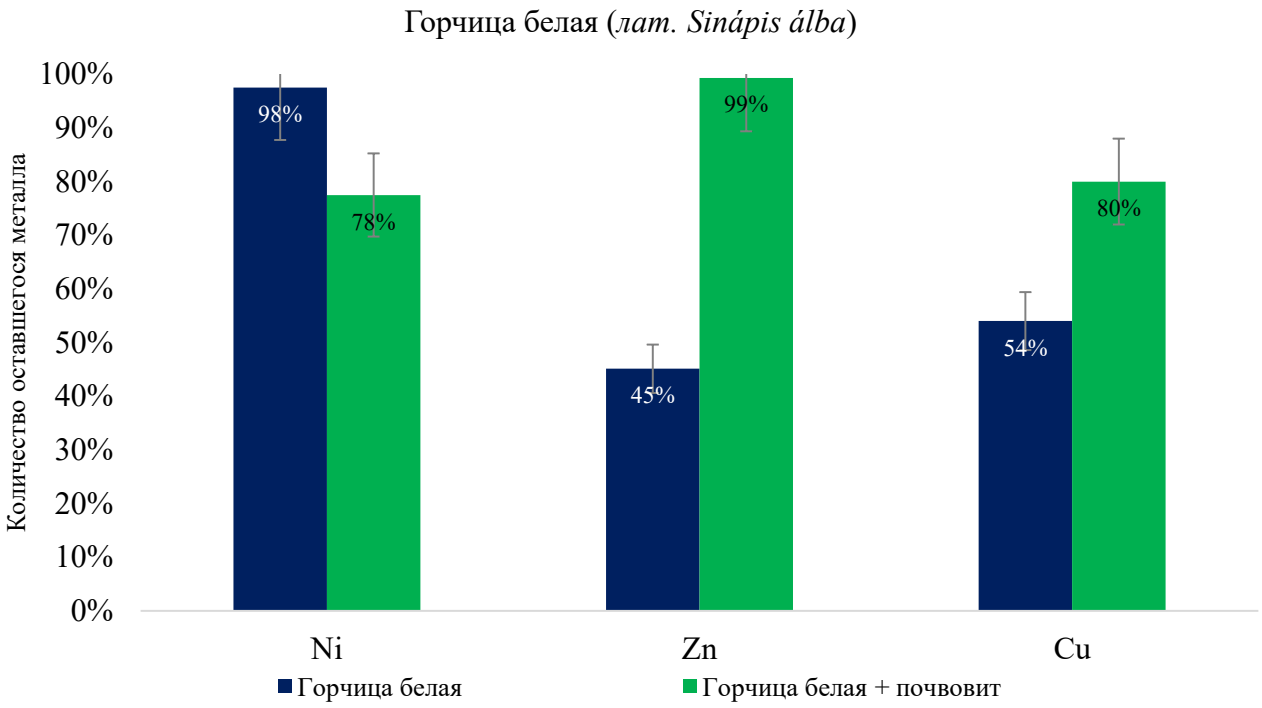
Вода				
Тип загрязнения	Zn, Ni, Cu (уровень загрязнения: 20 ПДК, 20 ПДК, 10 ПДК)			
Вид растения	Эйхорния (*лат. Eichhornia*)			
Добавка	Трилон Б	K_2ОЭДФ	Углеродное волокно (1,6 г)	Углеродное волокно (3,2 г)

3.2. Оценка эффективности индуцирующей фиторемедиации для очистки загрязненных почв от комплекса тяжелых металлов

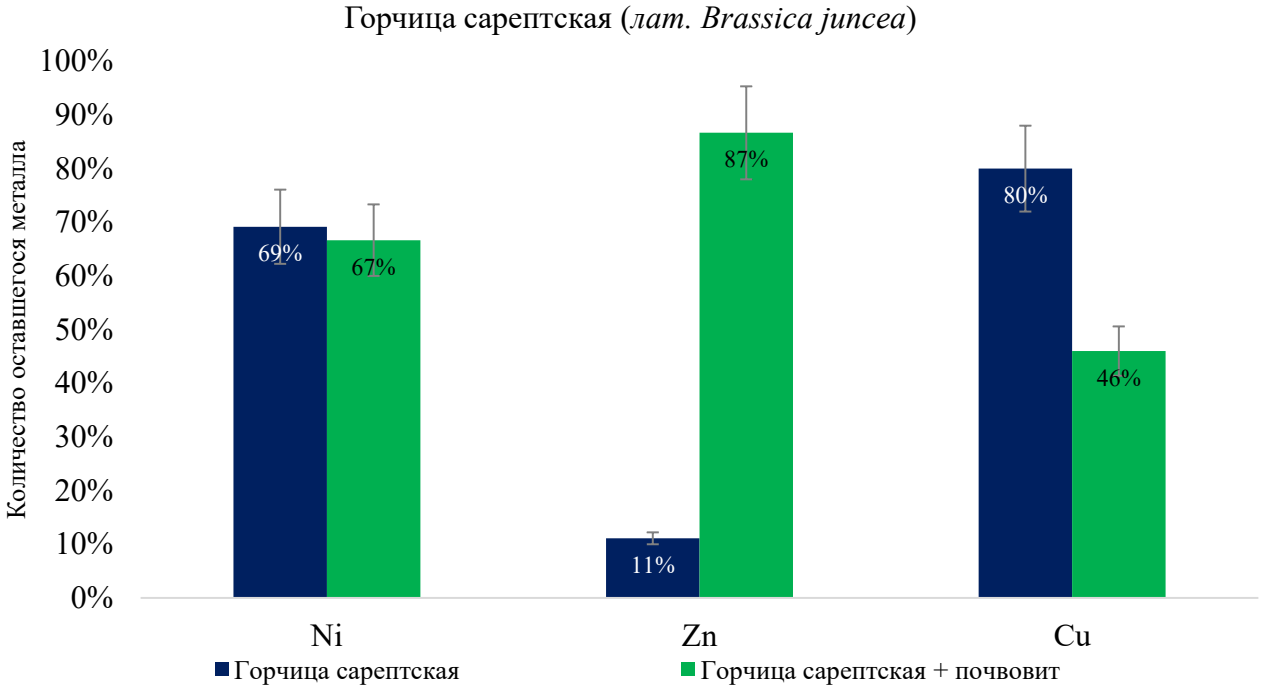
При разработке технологии индуцирующей фиторемедиации для ликвидации последствий загрязнения почв полигона ТКО «Левобережный» тяжёлыми металлами автором предложено протестировать следующие растения: горчицу белую (*лат. Sinapis alba*), рожь озимую (*лат. Secale cereale*), овес яровой (*лат. Avena sativa*), клевер луговой (*лат. Trifolium pratense*), редьку масличную (*лат. Raphanus sativus*) и горчицу сарептскую (*лат. Brassica juncea*

L.) совместно с экзогенными гормонами в виде препарата «Почвовит». Результаты исследования продемонстрированы на рисунке 16 (А-Е).

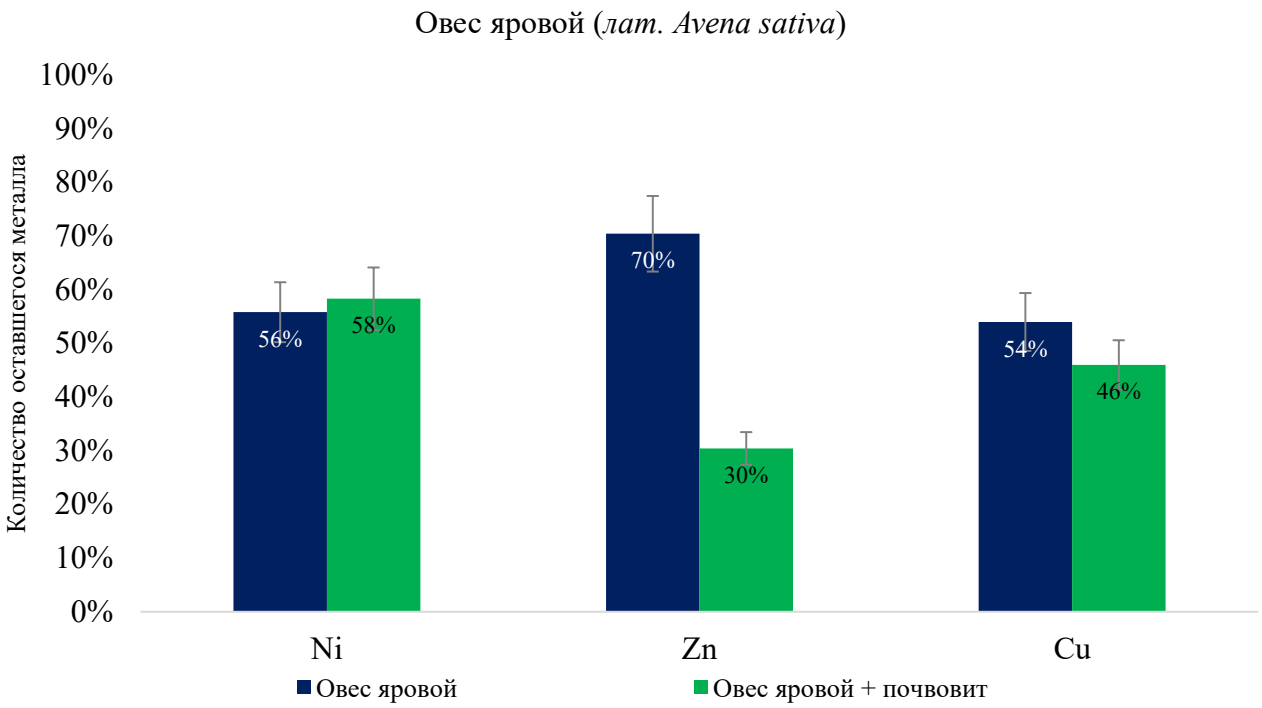
А)



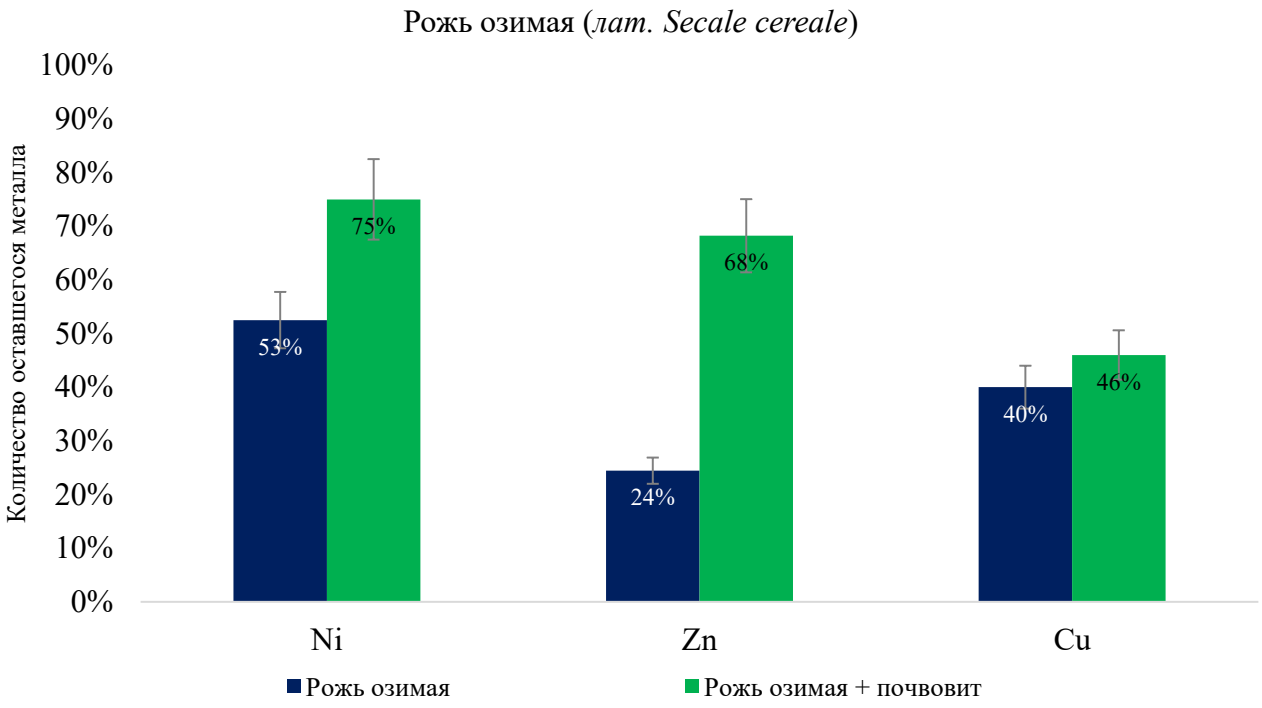
Б)



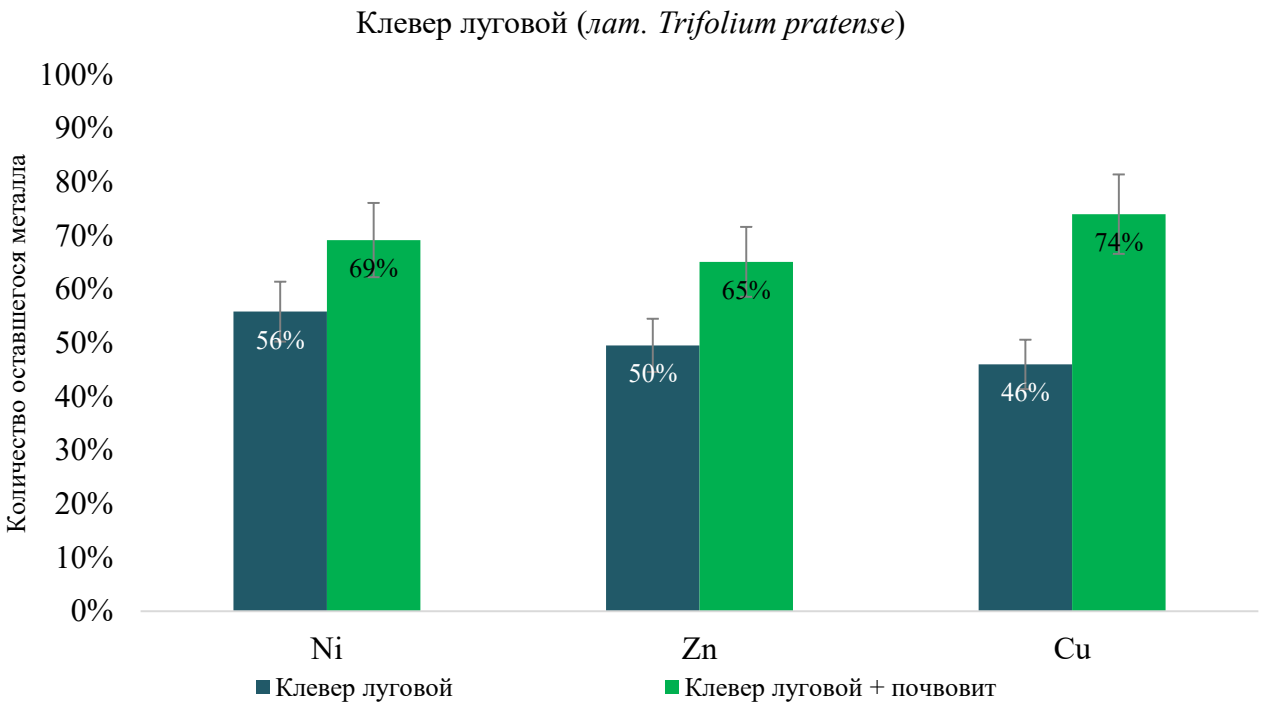
В)


Овес яровой (*лат. Avena sativa*)
Количество оставшегося металла
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
56%
58%
70%
30%
54%
46%
Ni
Zn
Cu
Овес яровой
Овес яровой + почвовит

Г)


Рожь озимая (*лат. Secale cereale*)
Количество оставшегося металла
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
53%
75%
24%
68%
40%
46%
Ni
Zn
Cu
Рожь озимая
Рожь озимая + почвовит

Д)



Е)

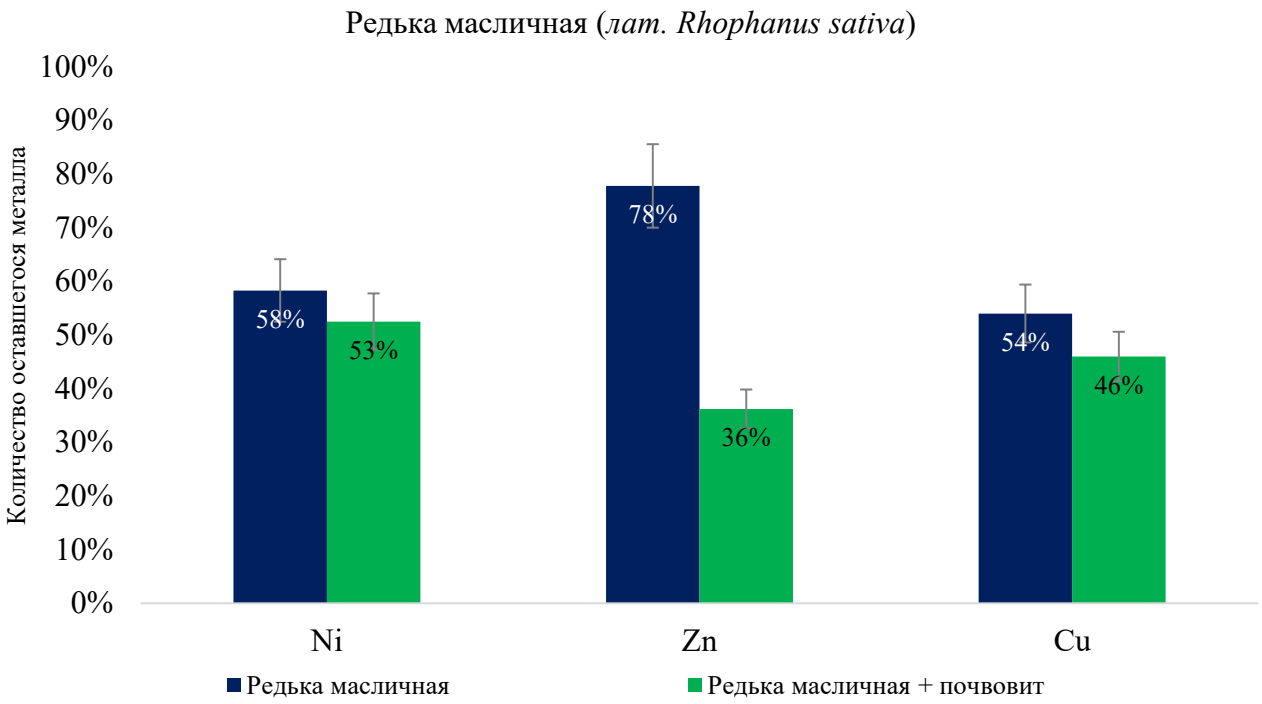


Рисунок 16 - Количество оставшихся тяжелых металлов в почве при применении: А) горчица бела (*лат. Sinapis alba*), Б) горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) В) овес яровой (*лат. Avena sativa*), Г) рожь озимая (*лат. Secale*

cereale), Д) клевер луговой (*лат. Trifolium pratense*), Е) редька масличная (*лат. Raphanus sativus*)

Выявлено, что экзогенные гормоны оказали положительное действие на аккумуляцию тяжелых металлов (Рисунок 16) и рост у горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*), горчицы белой (*лат. Sinapis alba*), овса ярового (*лат. Avena sativa*) и редьки масличной (*лат. Rhophanus sativa*).

В дальнейшем были проведены исследования с хелатирующей добавкой K_2ОЭДФ в различных концентрациях – 1, 5 и 10 ммоль/л для определения рабочей концентрации. Добавка тестировалась на горчице сарептской (*лат. Brassica juncea*) на модельных почвах с содержанием меди, цинка и никеля с одинаковым уровнем превышения нормативного содержания – 5 ПДК.

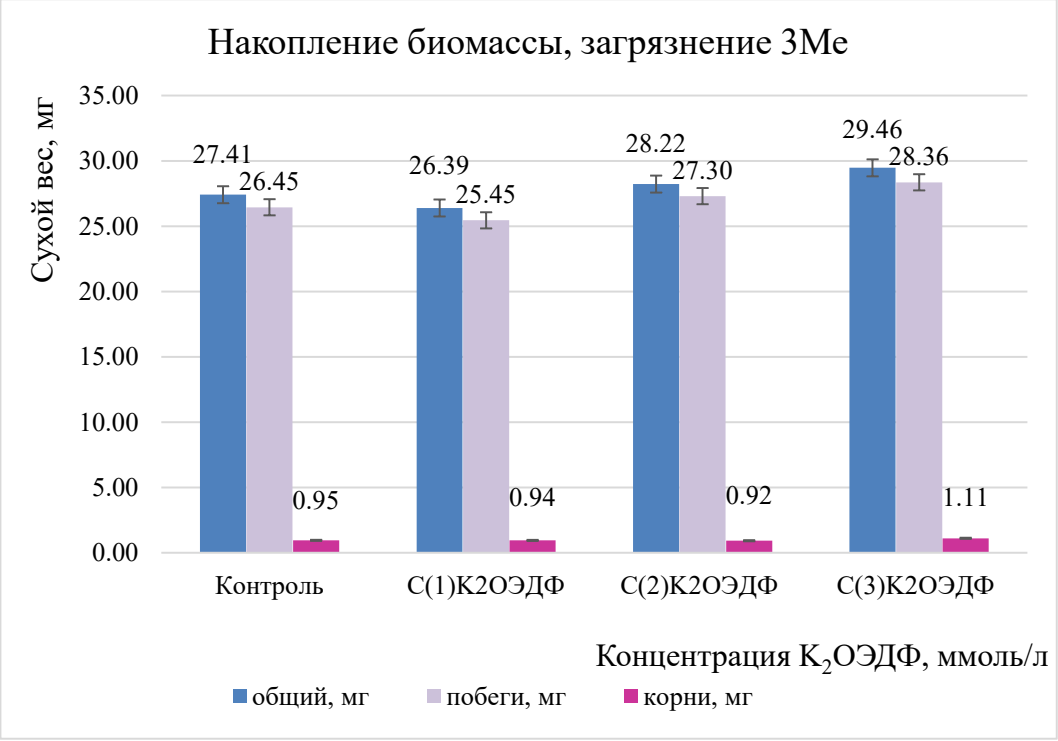


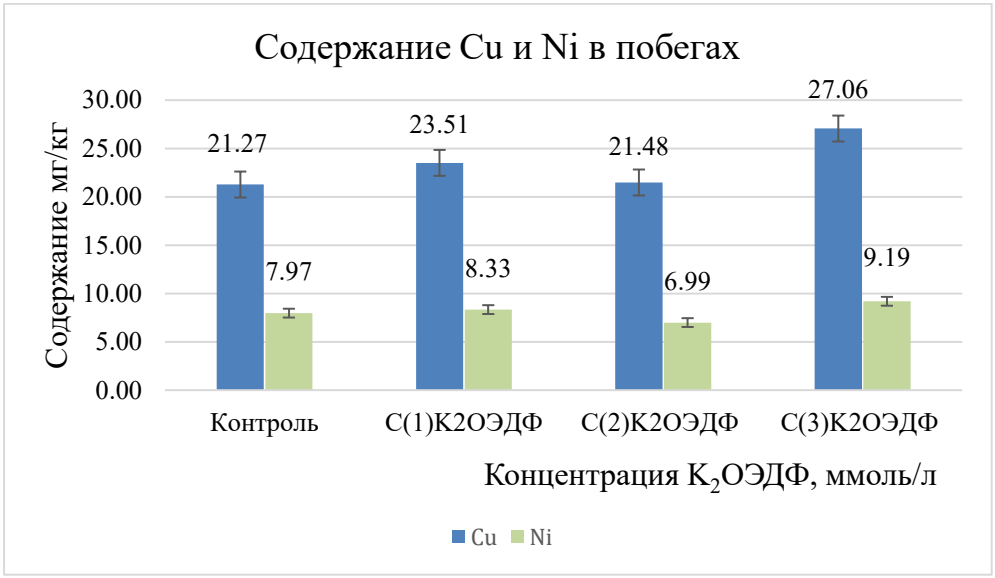
Рисунок 17 - Влияние концентрации K_2ОЭДФ на накопление биомассы растениями: С(1) K_2ОЭДФ – 1 ммоль/л, С(2) K_2ОЭДФ –5 ммоль/л, С(3) K_2ОЭДФ – 10 ммоль/л

Вместе с тем увеличение концентрации хелатора до 5 и 10 ммоль/л привело одновременно к прямо пропорциональному небольшому увеличению средней высоты побегов (на 6,8 и 9,6% соответственно) и биомассы (на 3 и 7,7%

соответственно). В соотношениях масс надземных органов растений и корней отмечалась такая же тенденция (Рисунок 17).

Различные концентрации хелатирующего агента оказали также различное влияние на степень поглощения металлов растениями (Рисунок 18). Содержание меди в корнях и побегах незначительно менялось в зависимости от применяемой концентрации. Но при внесении K_2ОЭДФ в концентрации 10 ммоль/л наблюдалось наиболее значимое увеличение Cu во всех частях, особенно в побегах (на 27%).

А)



Б)

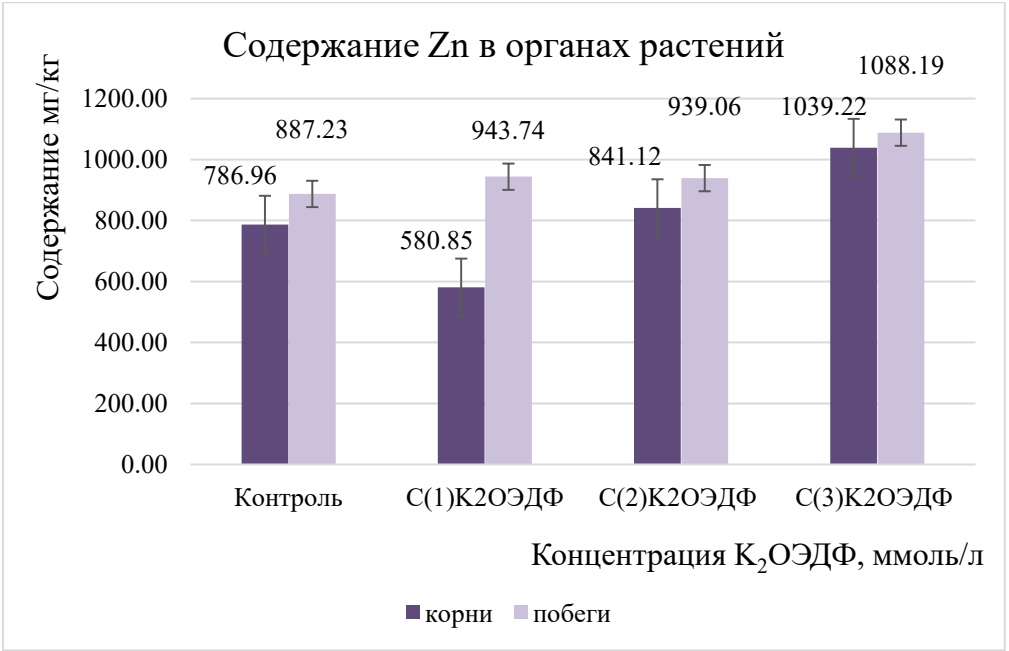


Рисунок 18 - Влияние концентраций K_2ОЭДФ на содержание металлов в тканях

растений (надземной части и корнях) при модельном загрязнении 3Ме: С(1) K_2ОЭДФ – 1 ммоль/л, С(2) K_2ОЭДФ –5 ммоль/л, С(3) K_2ОЭДФ – 10 ммоль/л; А) Содержание Cu и Ni в побегах; Б) Содержание Zn в корнях и побегах

В поглощении никеля наблюдалась несколько иная картина. Применение хелатирующего агента во всех трех экспериментальных концентрациях привело к снижению содержания этого элемента в корневой системе на 13,3% до 40% по сравнению с контрольным вариантом. Вместе с тем обработки K_2ОЭДФ способствовали некоторому увеличению поглощения Ni надземными органами. Особенно значимое увеличение содержания никеля было зафиксировано при С(3) K_2ОЭДФ (10 ммоль/л) - 15%. Наиболее серьёзное влияние обработки K_2ОЭДФ оказали на поглощение цинка: добавление хелатора в любой концентрации приводило к увеличению содержания металла как в корнях, за исключением С(1) K_2ОЭДФ (1 ммоль/л), так и в тканях надземных органов. Так, при концентрации С(2) K_2ОЭДФ (5 ммоль/л) содержание цинка в корнях увеличилось на 7%, а при С(3) K_2ОЭДФ (10 ммоль/л) - на 32%. В надземной части повышение концентрации этого металла составило от 6,8% (С(2) K_2ОЭДФ) до 22,7% (С(3) K_2ОЭДФ).

При этом количество вносимого в субстрат цинка было почти в 10 раз больше, чем меди, и в 5 раз больше, чем никеля. Преимущество ионов никеля в конкуренции за хелатирующий агент K_2ОЭДФ с медью и цинком и в итоге за поступление в ткани растений минимальное. Как показано в таблице 22, в первую очередь увеличивалось накопление цинка и меди по сравнению с контрольным вариантом. И только при самой большой концентрации хелата (K_2ОЭДФ) – 10 ммоль/л произошло значимое увеличение поглощенного количества всех трех металлов: меди, никеля и цинка на 36%, 20% и 32% соответственно. А суммарное накопление всех катионов металлов увеличилось на 32%. При максимальной концентрации K_2ОЭДФ также наблюдалось и максимальное увеличение транслокации (TF) меди и никеля в надземную часть растений. TF_{Cu} повысился на 25%, а TF_{Ni} на 80%. Транслокация цинка в побеги незначительно снизилась по сравнению с контролем, но с учетом увеличения

биомассы побегов аккумуляция этого элемента в целом в надземных органах увеличилась (Таблица 22).

Для проведения экспериментов следующего вегетационного цикла были выбраны значения концентраций K_2ОЭДФ 5 и 10 ммоль/л.

Таблица 22 - Уровень накопления катионов металлов в растениях и коэффициент транслокации, модельное загрязнение 3Ме.

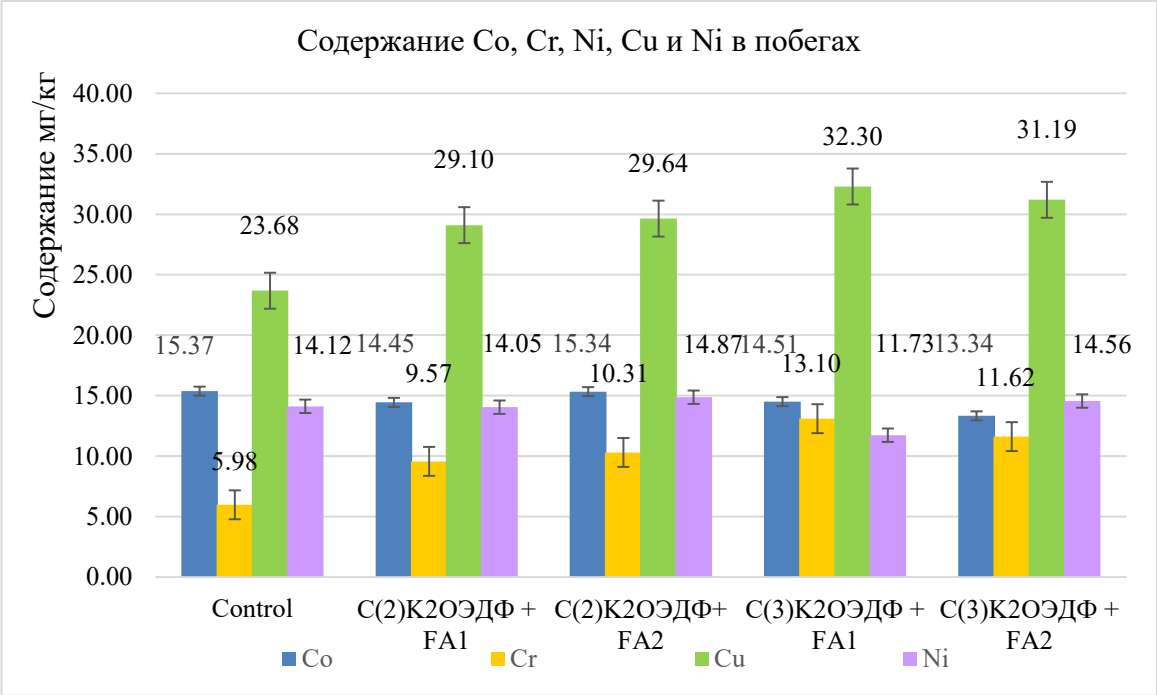
	Накопление в растениях на 1 горшок, мг·10^{-3}				Коэффициент транслокации		
	Cu	Ni	Zn	∑	Cu	Ni	Zn
Контроль	0,585	0,230	24,22	25,04	0,89	0,39	1,13
C(1) $_{K2OЭДФ}$	0,620	0,224	24,56	25,40	1,01	0,69	1,62
C(2) $_{K2OЭДФ}$	0,605	0,207	26,41	27,22	1,08	0,40	1,12
C(3) $_{K2OЭДФ}$	0,794	0,275	32,01	33,08	1,11	0,70	1,05

Использование дополнительного комплекса функциональных добавок, который включает фактически три части: препарат «Почвовит» с экзогенными фитогормонами, хелат железа и адсорбент, существенно повлияло на биометрические показатели растений и их состояние во всех вариантах эксперимента. При этом наблюдалась прямая зависимость от концентрации хелатирующего агента. Дополнительная обработка функциональными добавками и K_2ОЭДФ в концентрации 5 ммоль/л (С(2) K_2ОЭДФ) привела к увеличению биомассы растений на 20% и 28% в присутствии в исходном субстрате диатомита и гумата калия соответственно. Применение хелатирующего агента в максимальной концентрации – 10 ммоль/л совместно с дополнительными добавками обеспечило увеличение биомассы почти в 2 раза во всех вариантах. Применение комплекса функциональных добавок также привело к увеличению высоты растений на 30–35 %. Однако стоит заметить, что несколько больший рост наблюдался в случае применения меньшей

концентрации K_2ОЭДФ – 5 ммоль/л (С(2) K_2ОЭДФ), чем при 10 ммоль/л (С(3) K_2ОЭДФ), что, по всей вероятности, связано с ретардантными свойствами K_2ОЭДФ.

Анализ содержания катионов металлов в тканях растений также показал большую степень влияния на поглощение наиболее высокой концентрации хелатирующего агента K_2ОЭДФ (10 ммоль/л) (Рисунок 19).

А)



Б)

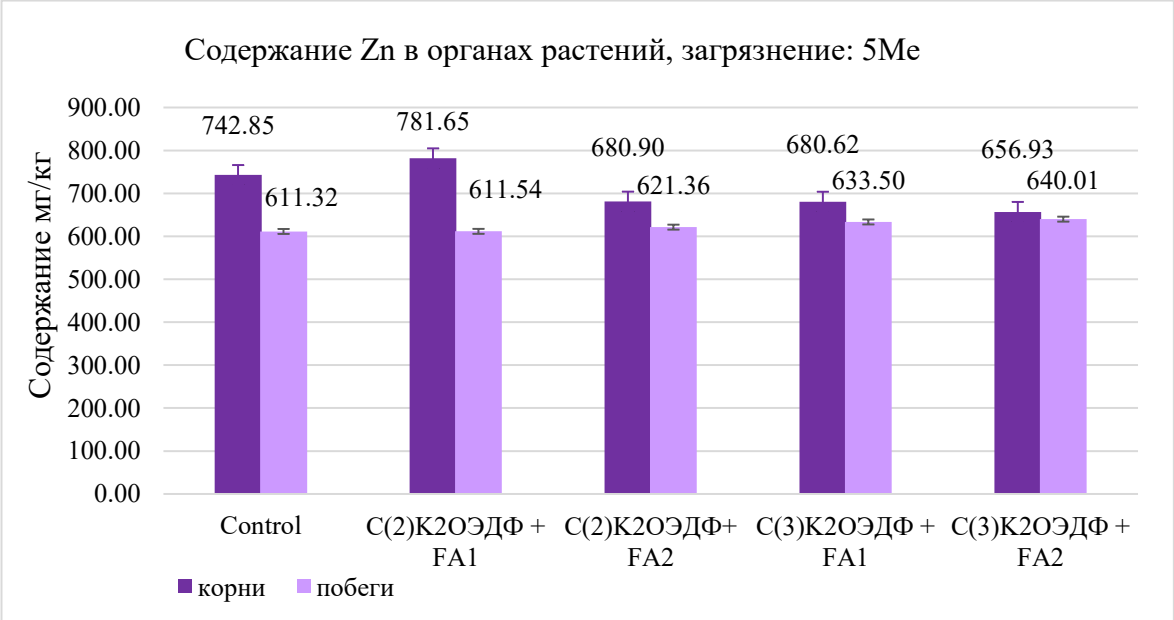


Рисунок 19 - Влияние комбинированных обработок на содержание металлов в тканях

растений (надземной части и корнях) при модельном загрязнении 5Me (Co, Cr^{3+}, Cu, Ni, Zn): С(2) K_2ОЭДФ+диатомит – 5 ммоль/л (K_2ОЭДФ) + «Почвовит»/ хелат железа/ диатомит; С(2) K_2ОЭДФ + гумат калия – 5 ммоль/л (K_2ОЭДФ) + «Почвовит»/ хелат железа/ гумат калия; С(3) K_2ОЭДФ+диатомит – 10 ммоль/л (K_2ОЭДФ) + «Почвовит»/ хелат железа/ диатомит; С(3) K_2ОЭДФ+гумат калия – 10 ммоль/л (K_2ОЭДФ) + «Почвовит»/ хелат железа/ гумат калия

Концентрация меди в корнях была на 39% меньше контрольного значения в варианте С(2) K_2ОЭДФ+диатомит, а при комбинированной обработке С(3)K_2ОЭДФ+гумат калия при максимальной концентрации K_2ОЭДФ содержание меди в корневой части превышало на 15% контрольное значение. В побегах содержание меди при всех комбинациях поправок увеличилось: на 24% в среднем при K_2ОЭДФ = 5 ммоль/л и на 34% при K_2ОЭДФ = 10 ммоль/л. Снижение поглощения в корнях по сравнению с контрольным вариантом при комбинированных обработках растений с применением K_2ОЭДФ в меньшей концентрации (5 ммоль/л) также наблюдалось и у хрома (приблизительно 30%). Но увеличение концентрации K_2ОЭДФ до 10 ммоль/л привело к значительному увеличению содержания хрома, особенно в случае обработки комплексом поправок С(3) K_2ОЭДФ+диатомит – 86%. В отличие от корневой части применение дополнительных поправок в любых сочетаниях привело к повышению содержания этого химического элемента в надземных органах. Наибольшее повышение содержания хрома (почти в 2 раза) было зафиксировано в опытах с максимальной дозой K_2ОЭДФ (10 ммоль/л). В тоже время дополнительные обработки не изменили существенно соотношение концентраций хрома в корневой и надземных частях. В корнях содержание этого металла было в 2-4 раза больше, чем в побегах. Наименьшее влияние применение комбинации хелатирующего агента и функциональных добавок оказало на содержание никеля в побегах, из приведенных данных видно, что оно практически не изменялось. Вместе с тем применение различных систем поправок привело к увеличению поглощения никеля корнями растений. При этом в отношение этого металла было выявлено более значимое влияние не концентрации хелатирующего агента, но типа адсорбента, входящего в

функциональный комплекс добавок. В комбинациях с диатомитом (С(2)K_2ОЭДФ+диатомит и С(3) K_2ОЭДФ+диатомит) было достигнуто повышение содержания Ni в корнях растений в среднем на 72%, а в присутствии в почвенном субстрате гумата калия в опытах С(2) K_2ОЭДФ+гумат калия и С(3)K_2ОЭДФ+гумат калия увеличение поглощения никелябыло менее интенсивным – 26%. Поведение кобальта в зависимости от типа обработки проявилось прежде всего в существенном повышении его содержания в корнях растений во всех опытах. Минимальный эффект – увеличение поглощения в 1,5 раза был зафиксирован в варианте С(2)K_2ОЭДФ+диатомит, а максимальный – увеличение в 4,4 раза в опыте С(3)K_2ОЭДФ+диатомит. Однако на поглощение кобальта побегами растений действие дополнительных обработок положительного эффекта, можно сказать, не оказало. Более того, результаты анализов показали некоторое снижение концентраций этого металла. Совместная обработка растений хелатирующим агентом K_2ОЭДФ и другими функциональными добавками привели также и к некоторому эффекту в отношении цинка. Содержание этого металла в корнях превысило контрольное значение на 5% только в опыте С(2)K_2ОЭДФ+диатомит. Во всех остальных образцах наблюдалось снижение показателя. В пробах растений, выращенных на субстратах с добавлением гумата калия, уменьшение содержания цинка в корнях было наибольшим - 8% и 11,5% для вариантов С(2) K_2ОЭДФ+гумат калия и С(3)K_2ОЭДФ+гумат калия соответственно. В то же время значения содержания цинка в надземных органах в опытных образцах оказались сопоставимы с контрольным вариантом.

Изменение почвенной среды и условий выращивания растений оказало влияние на изменение характера поглощения пула металлов и их транслокацию в надземные органы. Данные, приведенные на рисунке 20, отражают изменение величины частных коэффициентов транслокации по каждому металлу в зависимости от применяемых систем добавок. Перенос кобальта при применении вспомогательного комплекса значительно снизился – в 2-4 раза. Этому способствовало повышение аккумуляции химического элемента в корнях

растений. По тем же причинам не наблюдалось увеличения транслокации хрома в опытах с максимальной концентрацией хелатирующего агента K_2ОЭДФ (10 ммоль/л), в которых также произошло резкое повышение содержание элемента в корнях растений.

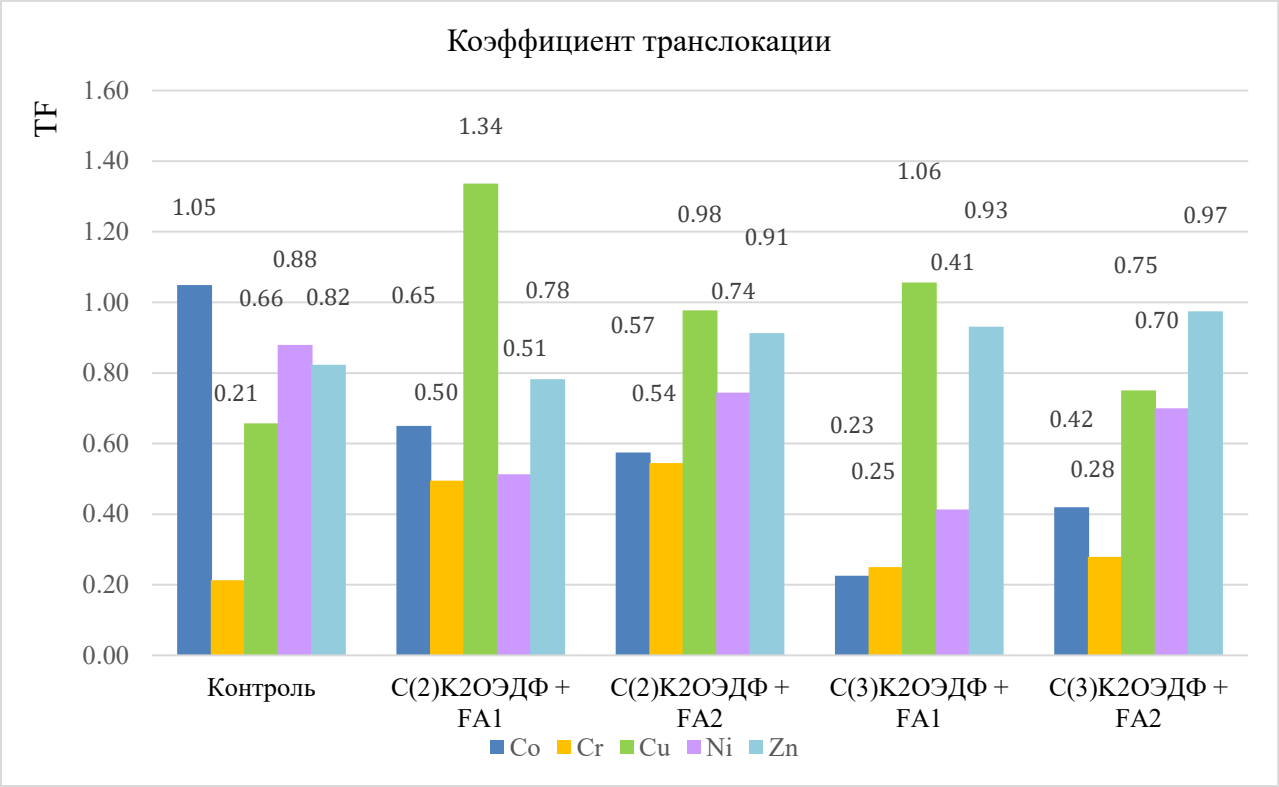


Рисунок 20 - Влияние комбинированных обработок на коэффициент транслокации металлов при модельном загрязнении 5Me (Co, Cr^{3+}, Cu, Ni, Zn)

Но в случае применения более низкой концентрации C(2) K_2ОЭДФ – 5 ммоль/л коэффициент транслокации хрома увеличился в 2,5 раза. Значительное повышение коэффициента транслокации было зафиксировано у меди: от 1,14 до 2 раз. При этом наибольший перенос металла обеспечили системы добавок с диатомитом в качестве почвенного адсорбента. По сравнению с контрольным вариантом произошло уменьшение коэффициента транслокации и у никеля в различной степени при разных добавках. В противоположность распределению в растениях хрома, в опытах с диатомитом перенос никеля снизился на 40-50%. В опытах с добавлением гумата калия в почвенный субстрат снижение переноса никеля в побеги растений было менее значительным – 15%. За счет небольшого снижения концентрации в корнях и увеличения в побегах также наблюдалось

некоторое увеличение переноса цинка.

В целом дополнительные обработки хелатирующим агентом (K_2ОЭДФ) совместно с функциональными добавками (препарат «Почвовит»/ хелат железа/ адсорбент) во всех вариациях обеспечили повышенное накопление металлов в тканях растений.

Таблица 23 - Уровень накопления катионов металлов в растениях при модельном загрязнении 5Ме

	Накопление в растениях на 1 горшок, мг*10^{-3}					
	Co	Cr^{3+}	Cu	Ni	Zn	∑
Контроль	0,35	0,17	0,56	0,32	14,03	15,42
С(2)K_2ОЭДФ + диатомит	0,42	0,28	0,83	0,42	17,85	19,80
С(2) K_2ОЭДФ + гумат калия	0,42	0,29	0,81	0,41	17,01	18,93
С(3) K_2ОЭДФ + диатомит	0,65	0,62	1,37	0,53	27,30	30,46
С(3) K_2ОЭДФ + гумат калия	0,60	0,52	1,39	0,65	28,43	31,60

Из данных таблицы 23 видно, что применение комплекса добавок в любой модификации увеличивает суммарное накопление металлов в растениях в 1,23 - 2,05 раза, но наиболее значимое влияние оказывает сочетание добавок с максимальной концентрацией хелатирующего агента K_2ОЭДФ – 10 ммоль/л. Результаты опытов с системами добавок С(3) K_2ОЭДФ + диатомит и С(3)K_2ОЭДФ + гумат калия показали двукратное увеличение суммарного накопления металлов в растениях [140].

В дальнейшем в данной работе проводились эксперименты на модельных почвах, загрязненных ртутью. Источниками поступления ртути в окружающую среду, в том числе на полигоны ТКО, являются бытовые приборы (градусники, тонометры, аккумуляторные батареи) и люминесцентные лампы, поскольку они могут выбрасываться с другими коммунальными отходами и не утилизироваться на специальных предприятиях.

Также источниками поступления ртути в почву и грунтовые воды могут быть химические предприятия, производящие хлор-щелочную продукцию, горнодобывающие предприятия, добывающие цветные металлы.

Автором на модельных почвах с содержанием ртути в концентрациях 5 и 10 ПДК протестированы хелатирующие (MEDBA, тиосульфат натрия, трилон Б, K_2ОЭДФ, Na(FeEDDHA)), росторегулирующие (препараты «Корневин», «Завязь») добавки совместно с клевером ползучим белым (*лат. Trifolium repens*) (Таблицы 24, 25).

Необходимо отметить, что визуально на конец эксперимента (после посадки семян) растения в вегетационных сосудах с чистой почвой, с загрязненной ртутью почвой и с загрязненной ртутью почвой, обработанной тиосульфатом натрия и K_2ОЭДФ, выглядели примерно одинаково: большинство растений были зеленого цвета, некоторые с белесыми листьями. Растения в вегетационных горшках с загрязненной ртутью почвой и обработанные трилоном Б выглядели немного увядшими, некоторые листья были с признаками некроза. Растения в вегетационных горшках с добавлением MEDBA выглядели слабее всех, большая часть проростков погибла (завяла), на некоторых листьях наблюдалась желтизна, а на почве был виден маслянистый налет [112].

Однако, несмотря на внесение MEDBA в повышенных дозах, оказавших негативное действие на рост и развитие побегов, полученные результаты позволили зафиксировать положительное действие MEDBA по сравнению с тиосульфатом и K_2ОЭДФ, а в ряде случаев с трилоном Б.

Таблица 24 - Результаты лабораторного эксперимента фитоэкстракции ртути в присутствии различных добавок

Измеряемые параметры	Количество проростков, шт	Масса растений, г		Концентрация Hg, мкг/г		
		стебли и листья	корни	почва	стебли и листья	корни
Чистая почва	9	0,1463	0,0127	2,8 ± 3,9	-	-
Hg (5 ПДК)	12	0,0603	0,0043	19,9 ± 8,4	-	-
Hg (5 ПДК) + Трилон Б	11	0,0507	0,0090	38,5 ± 10,2	62,6 ± 0,15	453,00 ± 0,15
Hg (5 ПДК) + Тиосульфат натрия	12	0,0643	0,0110	83,1 ± 33,4	105 ± 0,15	883,00 ± 0,15
Hg (5 ПДК) + MEDBA	13	0,0853	0,0083	27,7 ± 15,4	85,2 ± 2,8	289,00 ± 0,15
Hg (5 ПДК) + K_2ОЭДФ	11	0,055	0,004	25,8 ± 8,0	72,7 ± 22,4	336,00 ± 0,15
Hg (10 ПДК)	8	0,0330	0,0057	39,1 ± 12,6	-	-
Hg (10 ПДК) + Трилон Б	8	0,0287	0,0050	45,4 ± 18,3	194 ± 0.15	691,00 ± 0,15
Hg (10 ПДК) + Тиосульфат натрия	10	0,0350	0,0050	73,5 ± 25,6	133 ± 6	841,00 ± 0,15
Hg (10 ПДК) + MEDBA	11	0,0333	0,0073	48,5 ± 11,6	204± 0,15	788,00 ± 0,15
Hg (10 ПДК) + K_2ОЭДФ	8	0,032	0, 005	55,9 ± 21,5	100 ± 0,15	531,00± 0,15

На рисунке 21 представлены результаты сравнительной оценки TF ртути из корней в листья для клевера ползучего белого (*лат. Trifolium repens*) определяемого как отношение концентрации вещества в надземной части растения к концентрации в корнях при использовании различных добавок.

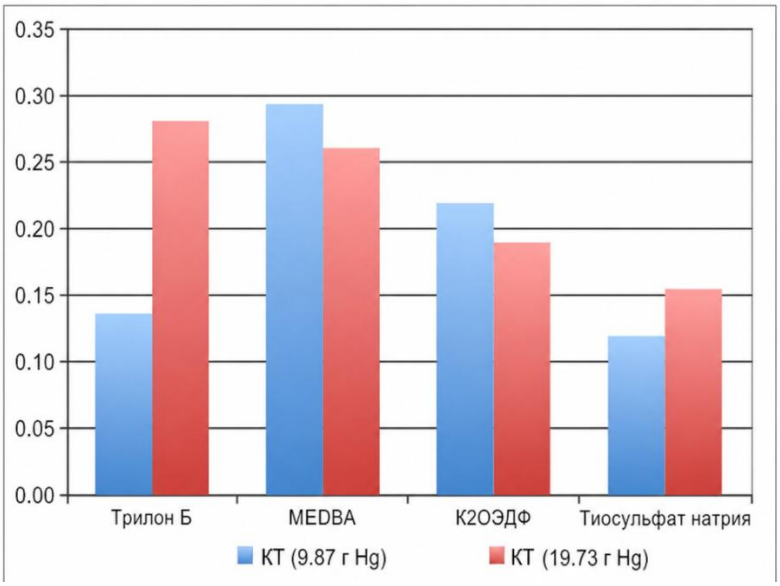


Рисунок 21 - Зависимости TF от степени загрязнения почв ртутью и внесенных добавок

Из рисунка 21 видно, что при загрязнении почвы ртутью на уровне 5 ПДК наибольшее значение TF наблюдалось при применении MEDBA, а при загрязнении ртутью почвы 10 ПДК на вегетационный горшок наибольшее значение TF наблюдалось при применении трилона Б и было сопоставимо со значением, полученным при применении MEDBA.

Также в работе было протестировано (на примере K_2ОЭДФ) влияние стимуляторов роста и развития растений, таких как ауксины и гиббереллины в комплексе с хелатом железа Na(FeEDDHA), на поглощение ртути растениями (Таблица 25).

Что касается TF, то здесь небольшая положительная динамика при обработке проростков (Завязь+Корневин+Na(FeEDDHA)) наблюдалась только при больших концентрациях ртути, но при этом TF при использовании K_2ОЭДФ был меньше, чем при использовании MEDBA (Рисунок 22).

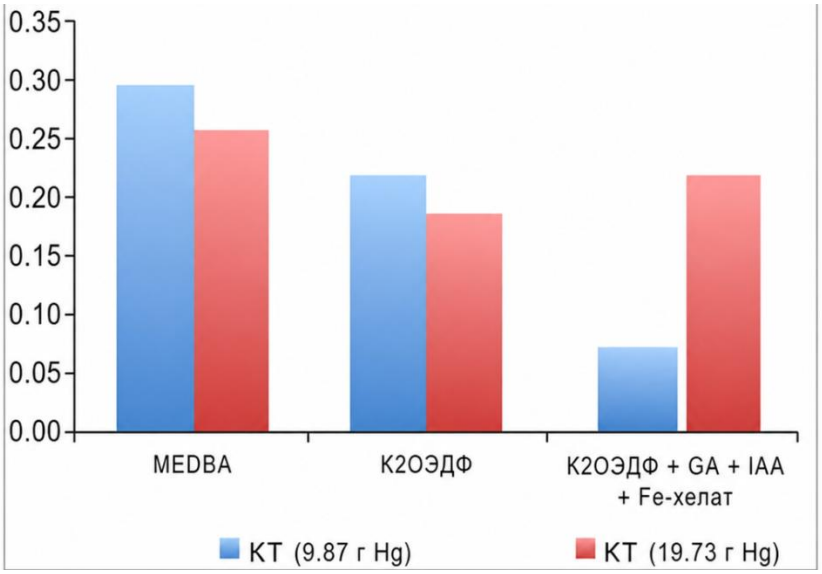


Рисунок 22 - Зависимости TF от степени загрязнения почв ртутью и внесенных добавок

Таблица 25 - Сравнительные результаты лабораторного эксперимента фитоэкстракции ртути K_2ОЭДФ совместно с ауксинами и гиббереллинами в комплексе с хелатом железа Na(FeEDDHA) и без них

Измеряемые параметры	Количество проростков, шт	Масса растений, г		Концентрация Hg, мкг/г		
		стебли и листья	корни	почва	стебли и листья	корни
Hg (5 ПДК) + K_2ОЭДФ	11	0,055	0,004	25,8 ± 8,0	72,7 ± 22,4	336,00 ± 0,15
Hg (5 ПДК) + K_2ОЭДФ + Завязь+Корневин	11	0,064	0,005	31,5 ± 10,6	-	-
Hg (5 ПДК) + K_2ОЭДФ + Завязь+Корневин + Na(FeEDDHA)	12	0,074	0,006	28,7 ± 5,0	57,6 ± 19,8	798,00 ± 0,15
Hg (10 ПДК) + K_2 ОЭДФ	8	0,032	0,005	55,9 ± 21,5	100 ± 0,15	531,00± 0,15
Hg (10 ПДК) + K_2ОЭДФ + Завязь+Корневин	11	0,036	0,003	66,8 ± 22,7	-	-
Hg (10 ПДК) + K_2ОЭДФ + Завязь+Корневин + Na(FeEDDHA)	10	0,041	0,006	46,1 ± 10,2	178 ± 0,15	486,00± 0,15

Наблюдается, что степень поглощения ртути в случае применения K_2ОЭДФ совместно с обработкой (ауксины, гиббереллины, Na(FeEDDHA)) в ряде случаев становится сопоставимой со степенью поглощения при применении MEDBA.

Для определения оптимальной концентрации MEDBA проведён эксперимент с клевером ползучим белым (*лат. Trifolium repens*) на модельных почвах с содержанием ртути на уровне 5 и 10 ПДК. В данном исследовании протестирована MEDBA в различных концентрациях (1, 5, 10 ммоль/л).

При максимальной концентрации наблюдалась наименьшая биомасса растений как при загрязнении 5 ПДК, так и 10 ПДК, даже по сравнению с контрольным вариантом.

Добавление MEDBA в любой концентрации способствует повышению показателей поглощения, особенно это касается максимальной примененной дозы 10 ммоль/л, при которой коэффициент аккумуляции увеличился в 1,84 раза по сравнению с фитоэкстракцией без химического индуцирования (Рисунок 23). Также при максимальной концентрации было достигнуто наибольшее значение коэффициента транслокации – 0,19, что превышает значение контроля в 1,46 раза (Рисунок 23). При средней и низкой концентрации MEDBA наблюдались менее выраженные эффекты, причем наименьший прирост обоих показателей показало внесение MEDBA в средней концентрации. Внимания заслуживает тот факт, что действие MEDBA как агента фитоэкстракции не падает с увеличением концентрации, удельное поглощение ртути растет. Однако с повышением дозы реагента проявляется явное торможение роста растений, что в конечном итоге негативно отражается на общем количестве удаленного поллютанта и снижает эффективность процесса в целом.

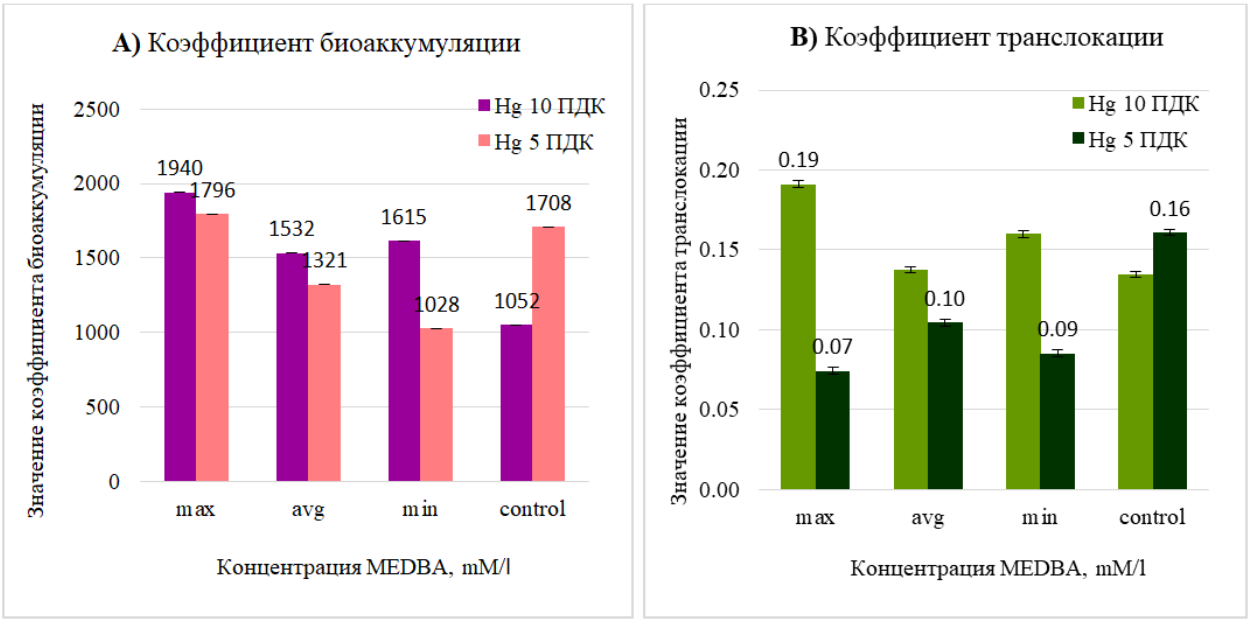


Рисунок 23 - Зависимости AF и TF от степени загрязнения почв ртутью и внесенных добавок

В исследовании с кресс-салатом (*лат. Lepidium sativum)* применялись комбинации обработок хелатирующими и росторегулирующими добавками при средней дозе внесения MEDBA (5 ммоль/л) и загрязнении модельных почв ртутью в размере 5 ПДК.

Индуцирование процесса с помощью любого из исследуемых комплексов применяемых добавок способствовало усилению поглощения ртути и повышению ее концентрации в различных частях растений. Максимальный результат был получен с помощью обработки MEDBA: концентрация ртути в корнях и стеблях выросла на 44% и почти в 2 раза соответственно относительно контрольных растений, а общее содержание ртути в растении увеличилось в 2,8 раза. Несколько меньшее воздействие оказала комбинированная обработка тиосульфатом натрия, хелатом железа и росторегулирующими добавками. Применение этого комплекса привело к увеличению концентрации ртути в корнях на 20% и в побегах в 2,2 раза, а также к увеличению общего содержания ртути в растениях в 2,1 раза (Рисунок 24).

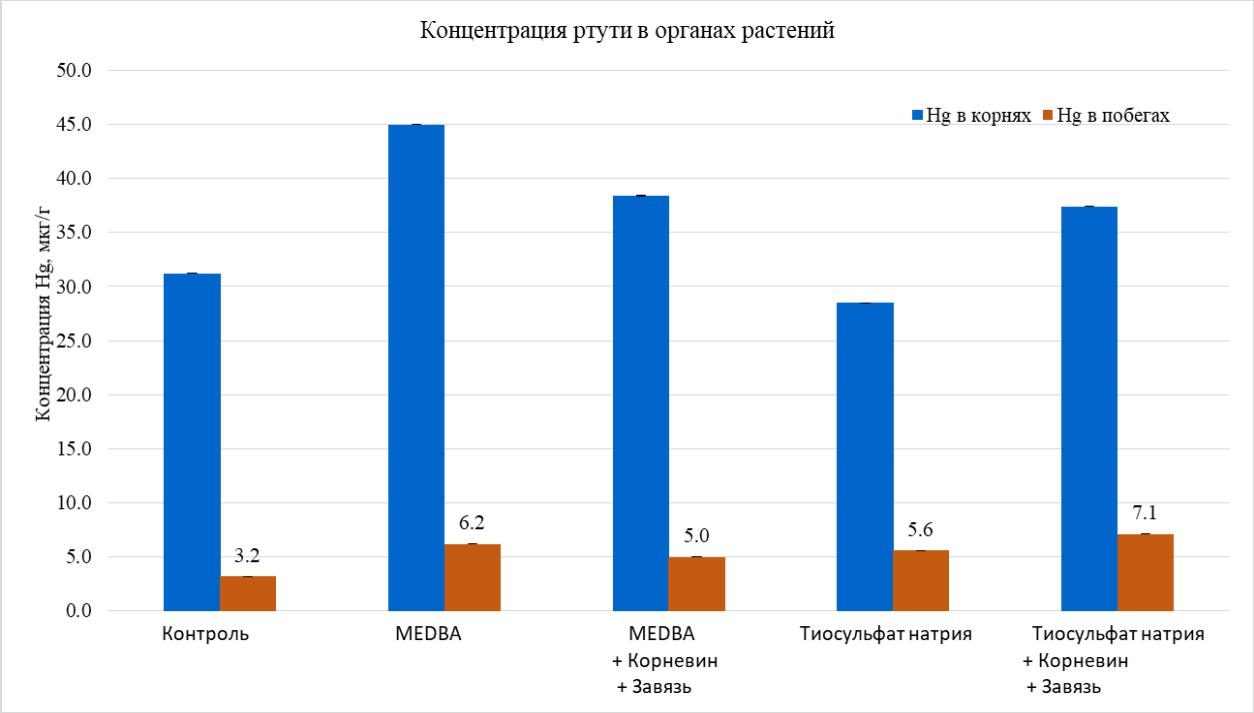


Рисунок 24 - Концентрации ртути в органах растений

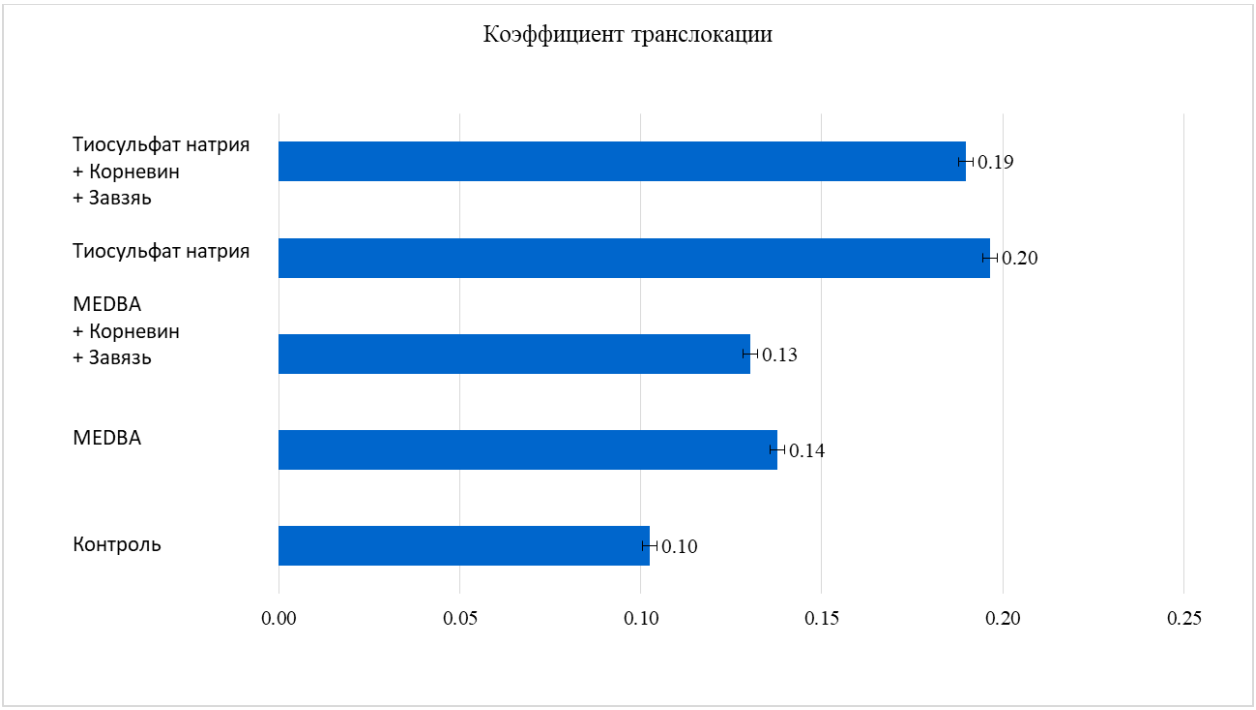


Рисунок 25 - Зависимости TF от степени загрязнения почв ртутью и внесенных добавок

Внимания заслуживает тот факт, что в результате комбинирования MEDBA с фитогормонами и хелатом железа, как и в случае с показателями роста и развития растений, поглощение и общее накопление ртути снизились по сравнению с применением только химического реагента. Концентрация ртути в

побегах уменьшилась на 19,5%, в корнях – на 14,7%; накопление ртути в побегах на 36% и в корнях – на 4%.

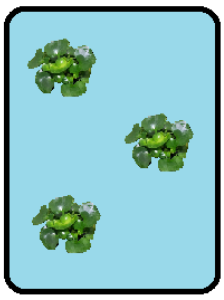
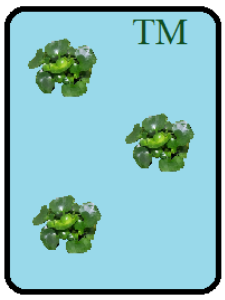
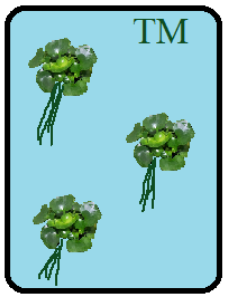
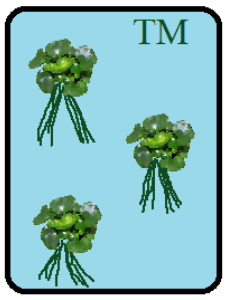
Таким образом, в результате комбинирования добавок между собой наблюдался ингибирующий эффект комплекса ауксинов и гиббереллинов относительно действия MEDBA и явное усиление действия тиосульфата. Кроме того, особенности химической природы хелатирующего агента нашли отражение и в значениях коэффициента транслокации. Наибольшую эффективность переноса поллютанта в надземную часть растений обеспечивают добавки с участием тиосульфата, обеспечивая коэффициент транслокации на уровне 0,19-0,20, что в 2 раза превышает контрольный вариант без ассистирования. Схемы ассистирования фитоэкстракции ртути с использованием MEDBA продемонстрировали меньшее увеличение транслокации. Однако более низкие коэффициенты транслокации при использовании MEDBA в сравнении с тиосульфатом были обусловлены не более низким накоплением ртути в побегах кресс-салата (*лат. Lepidium sativum)*, но более высоким накоплением поллютанта в корневой части.

3.3. Оценка эффективности индуцирующей фитоэкстракции для очистки загрязненных вод от комплекса тяжелых металлов

В модельной загрязненной тяжелыми металлами (цинком, никелем, медью) воде, в лабораторных условиях, тестировалось углеродное волокно различной массы (1,6 г и 3,2 г) совместно с эйхорниями (*лат. Eichhornia*) и хелатирующими добавками – трилоном Б и K_2ОЭДФ [24].

Контейнер № 1 был контрольным; соединения тяжёлых металлов в него не вносили. Для создания искусственных корней использовалось углеродное волокно. Длина одного пучка искусственных корней составляла 20 см, масса пучка I типа 1,6 г (m), масса пучка II типа 3,2 г (2m). К каждому растению в контейнерах № 3–7 был прикреплён один пучок углеродного волокна (для растений в контейнерах № 3,5 – I типа, для растений в контейнерах № 4,6,7 – II типа) (Рисунок 26). Также в растворе K_2ОЭДФ или трилона Б производилось

вымачивание искусственных корней в течение 2 недель для проведения эксперимента в контейнерах № 5-7 [25].

Контейнер №1	**Контейнер №2**	**Контейнер №3**	**Контейнер №4**
			
Контрольная группа	Без у/в, с добавлением ТМ	С у/в с массой m; с добавлением ТМ	С у/в с массой 2m; с добавлением ТМ

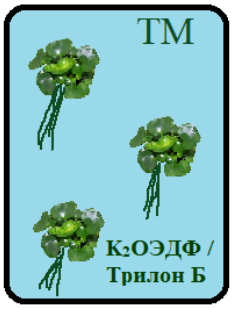
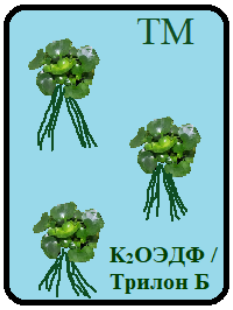
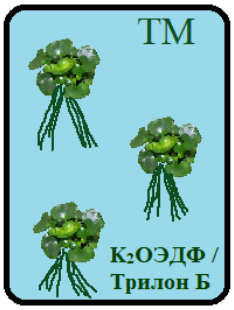
Контейнер №5	**Контейнер №6**	**Контейнер №7**
		
С у/в с массой m, предварительно вымоченном в растворе, содержащем K_2ОЭДФ или трилона Б, искусственные корни промывались проточной водой в течение 5 минут; с добавлением ТМ	С у/в с массой 2m, предварительно вымоченном в растворе, содержащем K_2ОЭДФ или трилона Б, искусственные корни промывались проточной водой в течение 5 минут; с добавлением ТМ	С у/в с массой 2m, предварительно вымоченном в растворе, содержащем K_2ОЭДФ или трилона Б, искусственные корни не промывались проточной водой; с добавлением ТМ

Рисунок 26 - Схема проведения экспериментов на водных объектах

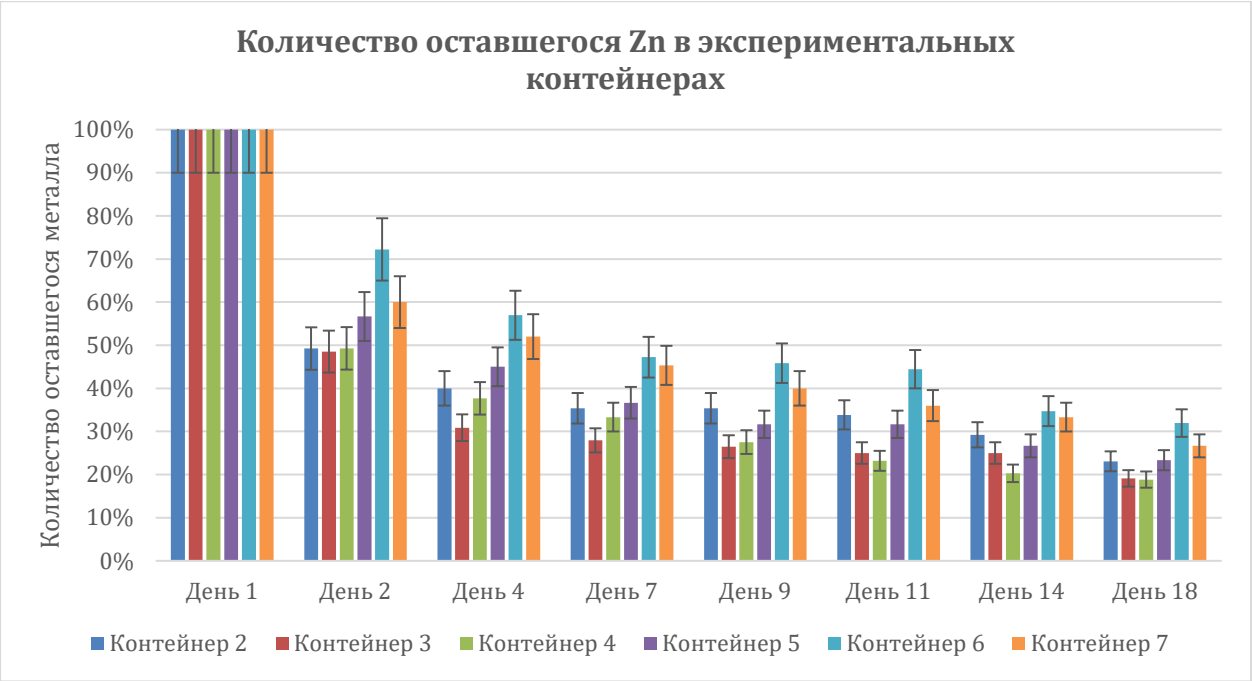


Рисунок 27 - Количество оставшегося тяжёлого металла (Zn) в воде при применении K_2ОЭДФ

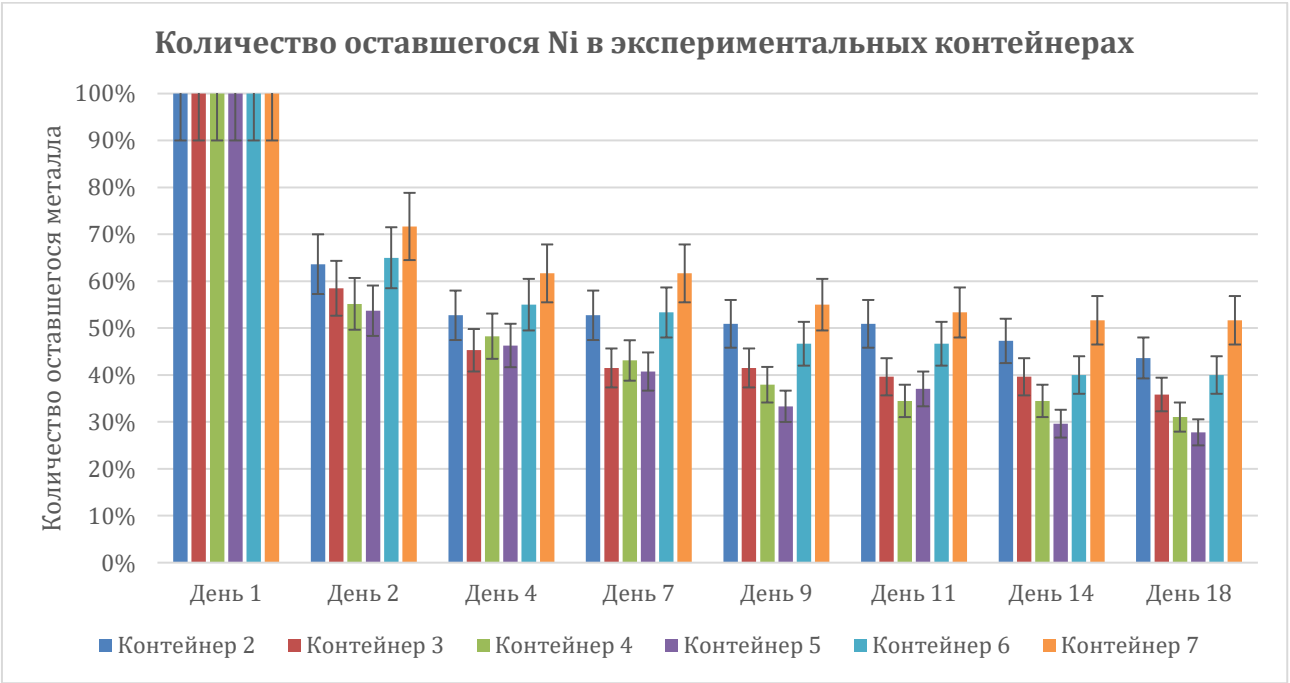


Рисунок 28 - Количество оставшегося тяжёлого металла (Ni) в воде при применении K_2ОЭДФ

Наблюдается, что количество оставшихся тяжелых металлов в воде в присутствии раствора K_2ОЭДФ на искусственных корнях (углеродных волокнах с массой 2m – контейнеры № 6-7) больше, чем при отсутствии данного сорбента. Однако применение раствора K_2ОЭДФ на углеродных волокнах с массой m (контейнер № 5) оказало положительное влияние на степень очистки воды от никеля: его остаточное содержание в воде было наименьшим среди экспериментальных вариантов (28%) среди данных по пробам воды других контейнеров экспериментальной группы (Рисунки 27, 28) [141].

Результаты исследования показывают, что эйхорния (*лат. Eichhornia*) способна поглощать тяжелые металлы в концентрациях, в несколько раз превышающих пороговые значения. Эффективность очистки воды с использованием эйхорнии (*лат. Eichhornia*) с углеродным волокном массой 3,2 г и раствором трилона Б по цинку, меди и никелю в течение эксперимента составила 92%, 96% и 28% соответсвенно (Рисунки 29-31). Показатели очистки воды по цинку и меди с использованием углеродного волокна (2 м) и раствора трилона Б превысили 90%, что значительно выше представленных в исследовании 60% [142]. Результаты показывают, что остаточное содержание тяжелых металлов в воде контейнера № 7 с использованием эйхорнии (*лат. Eichhornia*) и обработанных углеродных волокон в растворе трилона Б, без промывки водопроводной водой, значительно снизилось на протяжении эксперимента по сравнению с контейнером № 2 с использованием только эйхорнии (*лат. Eichhornia*).

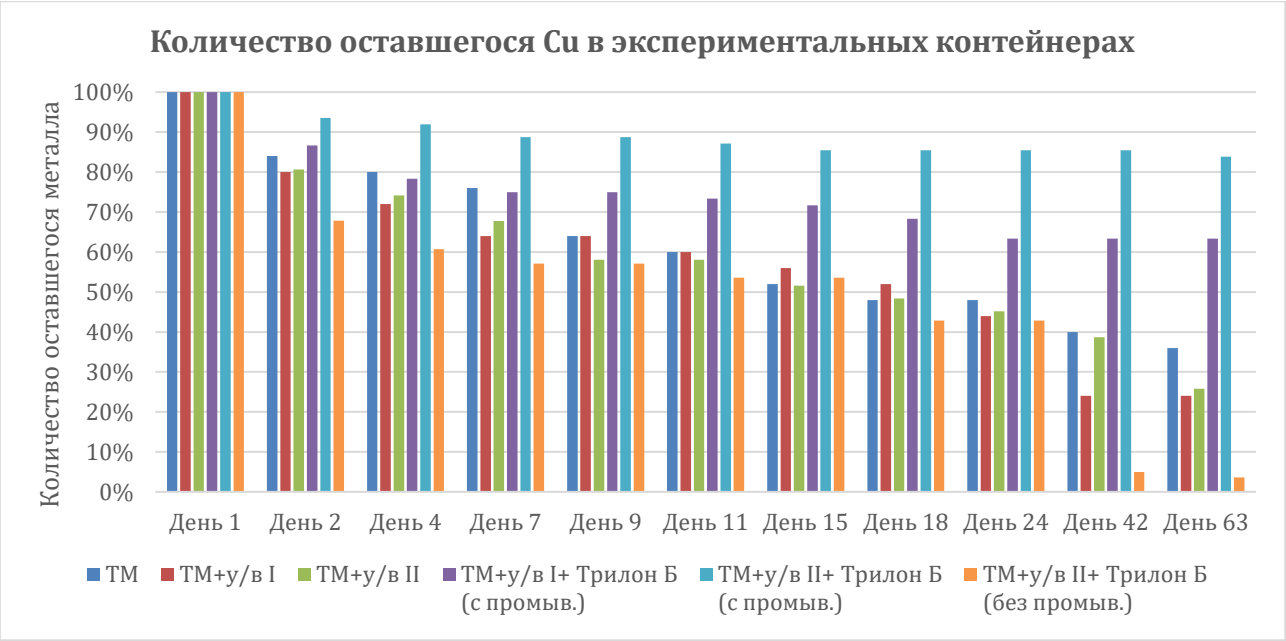


Рисунок 29 - Количество оставшегося тяжёлого металла (Cu) в воде при применении трилона Б

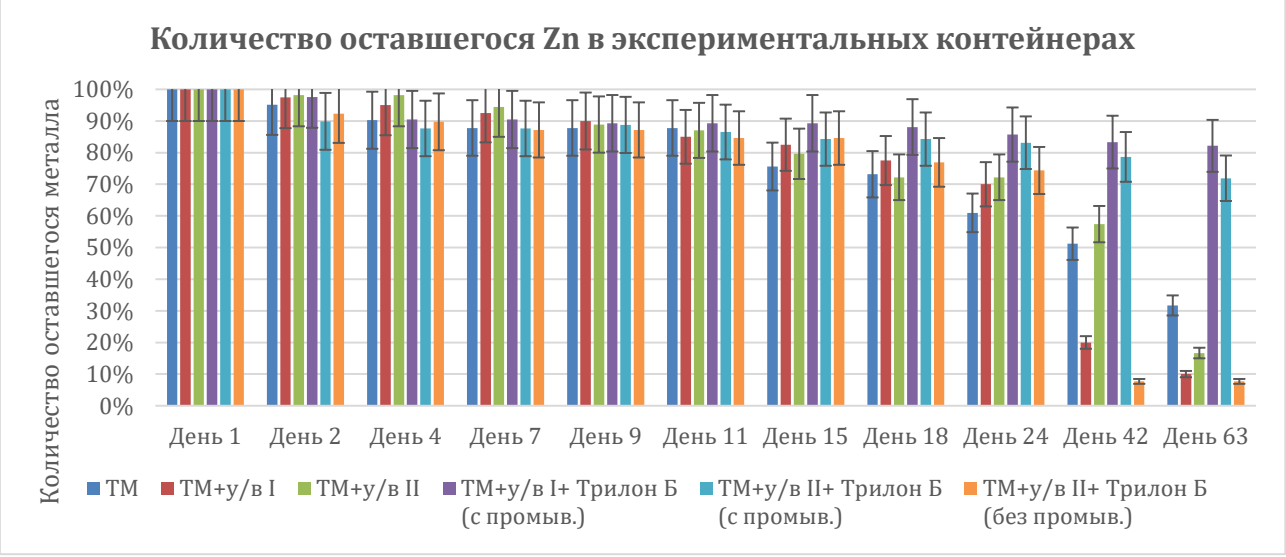


Рисунок 30 - Количество оставшегося тяжёлого металла (Zn) в воде при применении трилона Б

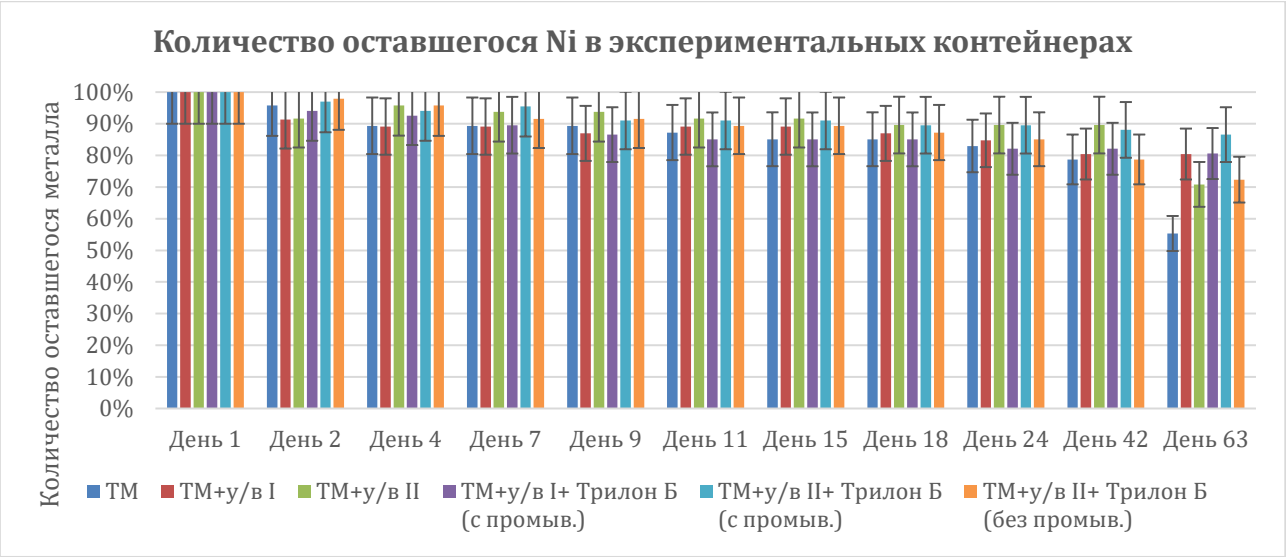


Рисунок 31 - Количество оставшегося тяжёлого металла (Ni) в воде при применении трилона Б

Комбинация углеродных волокон и хелатирующего агента трилон Б оказалась эффективной для меди и цинка, но не для никеля.

Исследования [143] показывают, что никель накапливается в тканях корней, но общая картина распределения никеля в тканях растений не меняется. Это может быть связано с механизмом ограничения поглощения никеля побегами растения. Распределение никеля в тканях растений [144] отличается от распределения других тяжелых металлов (кадмия, свинца). Известно также, что никель, как и другие питательные вещества, необходим для роста растений [145]. Однако никель имеет схожие характеристики с марганцем, железом, медью и цинком. Следовательно, медь и цинк могут конкурировать с никелем за поглощение растениями [146], что свидетельствует о низких значениях биоаккумуляции этого металла в нашем исследовании. Использование углеродных волокон, пропитанных раствором трилона Б, является перспективным методом очистки сточных вод.

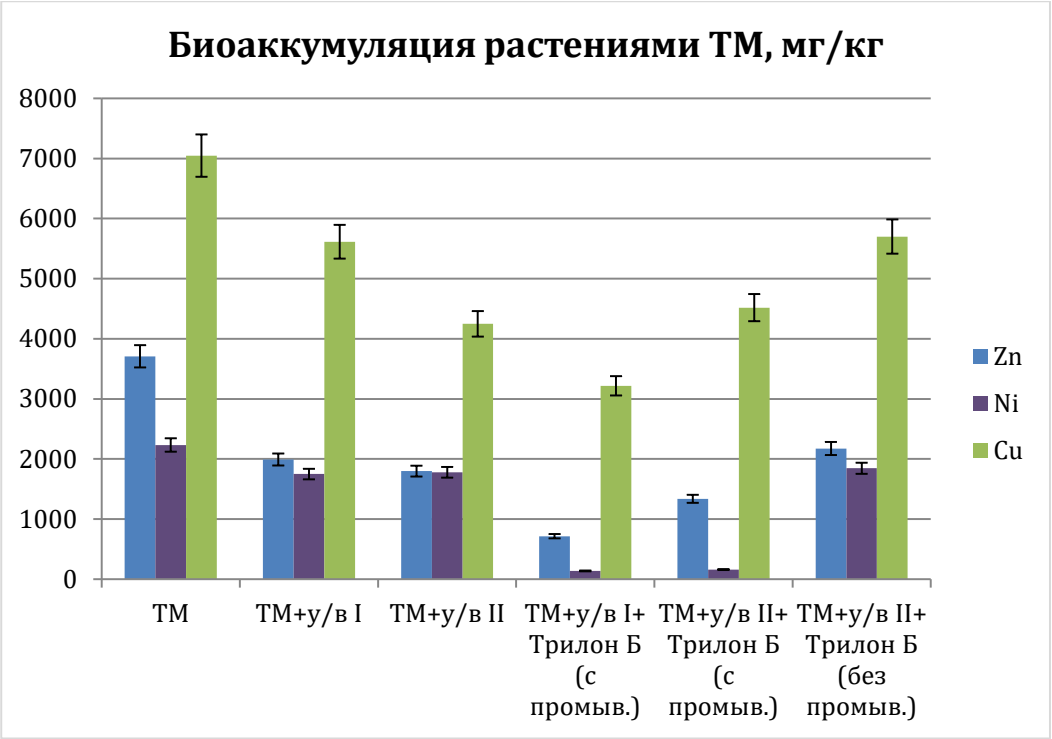


Рисунок 32 - Биоаккумуляция растениями тяжелых металлов

По результатам эксперимента наблюдается наибольшая величина биоаккумуляции в контейнерах с эйхорнией (*лат. Eichhornia*) без использования «искусственных корней» и с использованием трилона Б (Рисунок 32).

3.4. Утилизация растений

Критически важной и часто упускаемой из виду проблемой является управление загрязненной фитобиомассой. После поглощения и перемещения металлов в растительные ткани образовавшаяся биомасса становится потенциальным вторичным загрязнителем. Без надлежащей обработки после сбора урожая металлы могут снова попасть в окружающую среду или пищевую цепь. Для обработки биомассы были предложены такие технологии, как сжигание, компостирование или анаэробное сбраживание, хотя каждая из них имеет свои экологические недостатки. Все более перспективным подходом является фитодобыча, целью которой является извлечение ценных или полудрагоценных металлов из загрязненных растительных тканей, тем самым превращая отходы в экономически выгодный ресурс и снижая риск утилизации.

Еще одна серьезная проблема — потенциальное попадание загрязненных металлами растений в пищевую цепь, особенно когда для очистки используются съедобные или лекарственные виды. Культуры или ароматические растения, выращенные на загрязненных участках, могут представлять опасность для здоровья человека и животных, если управление биомассой осуществляется ненадлежащим образом или не соблюдаются правила. Таким образом, стратегии использования биомассы должны соответствовать строгим протоколам безопасности, чтобы предотвратить непредвиденные экологические и медицинские последствия.

В заключение, хотя фиторемедиация представляет собой ценный инструмент в арсенале методов очистки окружающей среды, ее ограничения, особенно связанные со сроками, глубиной воздействия, обработкой биомассы и соответствием нормативным требованиям, требуют тщательной оценки и адаптивных стратегий. Развитие этой области будет зависеть от комплексных решений, сочетающих очистку с использованием растений с целенаправленными технологическими вмешательствами и долгосрочным экологическим мониторингом.

Реабилитация почвы с помощью фитоэкстракции снижает содержание тяжелых металлов в грунте, тем самым снижая экологический риск. Но вместе с тем загрязняющие вещества попадают в растения. Таким образом, деконтаминация почвы и образование загрязненной биомассы происходят одновременно и, следовательно, требуется обработка этой загрязненной биомассы. В то же время регулирование извлечения загрязняющих веществ из почвы за счёт предварительной реагентной обработки и стимулирование роста зелёной массы с помощью стимуляторов роста позволяют минимизировать удельное содержание загрязнения в удаляемой биомассе и тем самым существенно упростить процедуру ее дальнейшей утилизации. В опубликованных сведениях определяют следующие варианты утилизации полученной биомассы: компостирование, уплотнение, пиролиз, прямое захоронение, выщелачивание и сжигание (сжигание и газификация) [147].

Компостирование

Технология компостирования является общепринятой обработкой зараженных растений и используется в качестве метода уменьшения объема [148]. Однако, поскольку была показана растворимость биоаккумулированного цинка и других металлических компонентов в воде, этот метод можно применять только при строгом контроле. Конечный продукт процесса компостирования может содержать чрезмерно большое количество тяжелых металлов, что препятствует использованию компоста в сельском хозяйстве [128]. Есть некоторые исследования, направленные на разработку методов обработки, позволяющих получать неопасные отходы. На данный момент рекомендовано два метода:

1) Смешивание с другим компостным материалом: общее содержание тяжелых металлов можно свести к минимуму путем смешивания обогащённой металлами биомассы с большим количеством незагрязнённого сухого вещества и других биоразлагаемых веществ. Технология требует тщательного и непрерывного контроля состава смеси. Положительным моментом этого метода является то, что фитоэкстрагированные металлы возвращаются в почву в малых дозах, что способствует восстановлению питательных веществ. Послеуборочное компостирование ex-situ было предложено как более эффективный метод утилизации опасной биомассы [149].

2) Уменьшение количества вымываемых металлов в компосте: 30-дневный эксперимент по компостированию показал, что добавление извести значительно снижает содержание водорастворимых (Zn, Cu, Fe и Cr), металлов, экстрагируемых кислотой (Zn, Cu, Fe, Ni и Cr) и вымываемых металлов (Zn, Fe, Ni, Cr и Cd) во время компостирования эйхорнии (*лат. Eichhornia*) [150,151]. Состав компоста: 90 кг эйхорний (*лат. Eichhornia*), 45 кг навоза крупного рогатого скота и 15 кг опилок с 0,1, 2 и 3% извести. Основными преимуществами компостирования являются уменьшение объема и содержания воды, но это занимает много времени (несколько месяцев) и требует специального

оборудования. Если бы использовалась базовая технология компостирования, продукт все равно требовал бы обработки перед утилизацией.

Уплотнение

Еще одним решением является уплотнение собранных загрязнённых растений, но точных данных или результатов экспериментов в этой области исследований мало. Процесс прессования (гранулирования) представляет собой сложное взаимодействие между частицами, уплотненный продукт производится под давлением, а фильтрат собирается отдельно [152]. Знание фундаментальных свойств уплотнения частиц биомассы различных видов, размеров, форм, химического состава, объемной плотности и плотности частиц необходимо для оптимизации процессов уплотнения. Для уплотнения материала требуются специальные контейнеры, а с конечными продуктами этого метода по-прежнему необходимо обращаться как с опасными отходами.

Пиролиз

Процесс пиролиза можно использовать для удаления биомассы, загрязненной тяжелыми металлами, и его изучению посвящено гораздо больше работ [153-156]. Продукты пиролиза делятся на твердую фракцию, жидкую фракцию и газовую фракцию. В случае пиролиза растений, загрязненных тяжелыми металлами, основной целью является достижение наибольшей концентрации загрязняющих веществ в твердой фракции и наименьшей в жидкой и газообразной фазах.

При быстром пиролизе биомассы образуется максимальное количество жидких и минимальное количество газообразных продуктов. Промежуточный пиролиз дает высококачественные твердые вещества и пары, не содержащие смол, что теоретически делает его оптимальным процессом для биомассы, загрязненной тяжелыми металлами [157]. Однако быстрый пиролиз дает более качественную жидкую фазу, и по этой причине его часто используют для экспериментов по пиролизу, проводимых с загрязненной биомассой. Поскольку

температуры пиролиза ниже, чем в случае других термических процессов, таких как горение и газификация, быстрый пиролиз предотвращает улетучивание металла в зоне реакции. Изучение влияния условий процесса в реакторе пиролиза (температура, улетучивание тяжелых металлов) проводилось многими авторами [158, 159]. Так, например, в исследовании проанализировано содержание тяжелых металлов в биоугле, полученном из бамбука, красного дерева и кукурузы при температурах 300°C и 600°C. Результаты показали, что существенной разницы между содержанием Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn и As в биоугле, полученном при разных исследованных температурах, не было. При температуре 383 °C количество Zn и Cd, перешедших в полученное пиролизное масло, было минимальным. При 440 °C в продуктах пиролиза были обнаружены значительно более высокие уровни летучих металлов. Анализ технико-экономической оценки подтвердил, что быстрый пиролиз имеет хороший потенциал как метод утилизации биомассы, загрязненной тяжелыми металлами [160].

В рамках данной работы растительную биомассу растений подвергали пиролизу (нагрев с интенсивностью 15 °C/мин, выдержка при температуре 500 °C в течение 4 часов). Полученный углеродно-минеральный остаток анализировали в ЦКП РХТУ имени Д.И. Менделеева. Результаты определения концентраций представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты определения концентраций цинка

Уровень загрязнения субстрата цинком	Концентрация, мг/дм^3	ΔC, мг/дм^3
10 ПДК	28,086	0,127
20 ПДК	201,101	0.434
30 ПДК	266,990	0,647

Результаты полученных данных показывают, что с повышением уровня загрязнения субстрата цинком, концентрация цинка в продуктах пиролиза возрастает.

Применение пиролиза для утилизации биомассы растений после фиторемедиации обеспечивает эффективное концентрирование металла в твердом остатке для последующего его извлечения. В технологии фитомайнинга переработка растительной биомассы рассматривается как ключевой этап технологии для получения биоруды (высококонцентрированного сырья). Показатель извлечения цинка до 267 мг/дм^3 демонстрирует хороший потенциал для дальнейшего извлечения металла.

Также наблюдается, что концентрирование цинка в продуктах пиролиза носит нелинейную зависимость. Наблюдается рост концентрации цинка с 10 до 20 ПДК в 7,2 раз, а с 20 до 30 ПДК в 1,3 раза. Данная нелинейная зависимость демонстрирует, что эффективность извлечения металла может наблюдаться в определенном диапазоне, например от 10 до 20 ПДК.

Прямая утилизация

Прямая утилизация эффективна с точки зрения времени, но требует больших затрат, а сокращение загрязненной биомассы происходит медленно. Прямая утилизация собранных отходов биомассы вызовет экологические проблемы. Основная проблема заключается в содержании вымываемых загрязняющих веществ в загрязненной биомассе растений [161]. Существует несколько тестов на выщелачивание, и в некоторых странах методы выщелачивания или испытаний на растворимость и предельные значения применяются для оценки и контроля опасности, связанной с вариантом прямого удаления. Для определения состава металлов в твердом материале используют специальные экстракторы. Различные реагенты растворяют различные элементы. Наиболее часто применяемыми выщелачивающими агентами являются дистиллированная вода, кислоты (уксусная, азотная, серная, соляная кислоты) и гидроксид натрия.

Выщелачивание

Эта технология удаления основана на склонности растворимых металлов просачиваться через несущую среду, что является тем самым свойством, которое объясняет классификацию биомассы, загрязненной металлами, как опасных отходов [161]. После обогащения токсичные металлы выщелачиваются различными растворителями из уплотненной биомассы. Продукт выщелачивания (остаточное вещество биомассы) можно рассматривать как неопасный материал. Существуют относительно дорогостоящие технологии извлечения металлических компонентов из выщелачиваемого раствора. Вымываемость (т.е. степень извлечения) токсичных металлов из биомассы обычно определяется как функция времени и значения pH.

Сжигание

Этот процесс основан термической переработке (сжигании, газификации) загрязненной древесной биомассы в управляемые объемы металлосодержащей золы. Отличие сжигания от пиролиза в том, что после сжигания и газификации твердые остатки содержат только золу (при оптимальных условиях). Другое отличие состоит в том, что температура процессов сжигания выше, чем температура, используемая для пиролиза.

Сжигание биомассы, загрязненной тяжелыми металлами, является многообещающей, но еще не полностью разработанной технологией. В настоящее время разрабатываются различные системы сжигания для полевого применения. В ближайшем будущем этот метод, вероятно, станет экологически чистой и экономически приемлемой альтернативой. При необходимой доработке процесса утилизация путем сжигания в будущем, представляется отличным вариантом замены дорогостоящим обработке и дорогостоящей транспортировки собранной биомассы на предприятия по утилизации опасных отходов. Используя эти методы, можно добиться уменьшения объёма загрязнённого материала на величину до 99% с концентрированием загрязняющих веществ в твёрдых остатках сгорания (зола, летучая

зола). Конечный продукт легко перемещать и обрабатывать контролируемым, экологически приемлемым способом.

Сжигание биомассы, загрязненной тяжелыми металлами, приводит не только к регулярным выбросам (CO, NOx, летучая зола), но также к образованию твердых и газообразных соединений металлов. Дальнейшее изучение этих соединений при сжигании незагрязненного топлива из биомассы было бы важным, поскольку некоторые исследования доказывают, что экологические проблемы, вызванные выбросами тяжелых металлов, могут возникнуть, даже если биомасса поступает из незагрязненной зоны [162].

Тяжелые металлы, поступающие в камеру сгорания, выходят в одной из трех форм: твердые остатки в камере сгорания (зольный остаток); твердые частицы в дымовых газах (зольная пыль); и отработанный газ (дымовой газ). Благодаря своей растворимости тяжелые металлы обогащаются в золе после сжигания. Это ограничивает возможности утилизации золы. Выщелоченные тяжелые металлы могут нанести ущерб окружающей среде на свалках. Соединения тяжелых металлов летучи при температуре горения. Когда дымовой газ проходит через систему отвода, температура снижается, и токсичные соединения конденсируются на окружающих твердых частицах. Соединения тяжелых металлов можно обнаружить в двух формах на выходе из дымохода (в зависимости от температуры): субмикронный пепел и паровая форма.

В нескольких исследованиях рассматривается содержание тяжелых металлов в зольном остатке и летучей золе, образующейся при сжигании биомассы и других видов сжигания твердого топлива [163,164]. Эти исследования доказывают, что твердые остатки от сжигания загрязненной биомассы являются потенциальными загрязнителями окружающей среды. В работе [165] это положение подтверждено экспериментами в печи для сжигания с пузырьковым псевдоожиженным слоем, оснащенной циклоном и горячими керамическими фильтрами.

Авторы другого исследования проанализировали сжигание биомассы растения-аккумулятора в горизонтальной трубчатой печи. Они подтвердили, что

наиболее вероятными химическими формами Pb в условиях сжигания являются элементарный металл и его оксид как в летучей золе, так и в золе [166]. Для кадмия и цинка возможными компонентами являются элементарные металлы, их оксиды и карбонаты, а силикатные соединения могут быть обнаружены в условиях низких температур. На основании теоретических расчетов и редких экспериментальных результатов улетучивание и конденсация тяжелых металлов требуют дальнейшего изучения.

Дальнейшая обработка твердых остатков (зола, летучая зола) представляет собой сложную проблему. Было проведено несколько исследований для сравнения или анализа этих методов, большая часть исследований посвящена изучению золы и летучей золы при сжигании твердых бытовых отходов [167, 168].

В настоящее время из указанного перечня методов утилизации тяжелых металлов из растительной биомассы наиболее часто используются выщелачивание, термическая обработка и стабилизация. Стабилизацию можно улучшить, используя цемент или хелатирующий полимер. Целью термической обработки является преобразование летучей золы в шлак, но тяжелые металлы испаряются во время этого процесса, создавая последующую экологическую проблему [169].

Сжигание как вариант утилизации требует дальнейшего тщательного рассмотрения. Метода, гарантирующего полностью безопасную утилизацию, пока не разработано. Его преимущество в том, что этот процесс является не только вариантом утилизации, но и имеет потенциал для производства энергии. Однако в случае сжигания биомассы, загрязненной металлами, необходимо оценить опасность твердых остатков (зольный остаток, летучая зола) и дымовых газов. Измерение количества летучих металлов в дымовых газах представляет собой сложную технологическую задачу, а разработка технологии, позволяющей свести к минимуму или полностью исключить выбросы металлов, является самой большой экологической задачей. Использование пылеуловителя (и металлического конденсата) для дымовых газов является очевидным, но

несовершенным решением. Пылеуловитель может устранить выделение металлов только в том случае, если температура дымовых газов достаточно низкая и конденсация соединений металлов заканчивается до сепаратора, позволяя ему отделить мелкую пыль.

Газификация

Целью газификации биомассы является получение ценного газообразного материала с высокой концентрацией CO и H_2. В случае загрязненной биомассы синтетический газ, скорее всего, будет содержать токсичные тяжелые металлы в атомарном состоянии. При использовании синтез-газа содержание этого загрязняющего вещества вызывает технологические и экологические проблемы. В газовых двигателях он вызывает проблемы с загрязнением и коррозией и влияет на катализатор.

Температуры испарения тяжелых металлов значительно различаются в многофазной равновесной системе, включающей несколько элементов, таких как газификация. Кроме того, температура испарения зависит от давления, газифицирующего агента и состава топлива. В исследовании концентрации K, Na, Ca, Al, Mg, Mn, Cr, Co, Se, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Hg и As были проанализированы на основе термодинамического анализа. Было установлено, что As, Cd, Zn и Pb склонны переходить в свои газообразные формы при относительно низких температурах (<1000 °C), остальные элементы (Mn, Cu, Co, Ni) умеренно летучи [149]. Эксперименты по анализу содержания тяжелых металлов в синтетическом газе и твердых остатках (зола, летучая зола), полученных в результате газификации, достаточно редко представлены в литературе. Были доказаны следующие взаимосвязи [170]:

– концентрации Cr, Pb и Cd в летучей золе увеличиваются с повышением рабочих температур во время газификации;

– содержание тяжелых металлов в материале слоя также увеличивается при увеличении скорости рабочего газа;

– количество тяжелых металлов в летучей золе увеличивается с увеличением размера частиц материала подстилки;

– общее количество тяжелых металлов в материале слоя увеличивается по мере уменьшения рабочей температуры и размера частиц материала слоя и, наоборот, по мере увеличения скорости рабочего газа.

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И СОХРАНЕНИЯ БИОТОПОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

4.1. Описание территории городского округа г. Усолье-Сибирское (Иркутская область)

Городской округ г. Усолье-Сибирское расположен в Усольском районе Иркутской области, которая занимает юго-западную окраину Среднесибирского плоскогорья, значительную часть горной системы Восточного Саяна. Иркутская область обладает большим ландшафтным разнообразием и представляет собой сложный географический комплекс, включающий таежные, горно-таежные, лесостепные и степные территории с характерными для них малыми водотоками и реками.

Рельеф Среднесибирского плоскогорья в пределах бассейна Ангары разнообразен: в одних местах это плоская аллювиальная равнина, в других – горная страна с крутосклонными речными долинами и узкими водораздельными гребнями. В его юго-западной части к подножию Восточного Саяна широкой полосой примыкает несколько пониженная часть плоскогорья – Иркутско-Черемховская и Канско-Рыбинская равнины, в общем именуемые Предсаянской впадиной.

Большая часть территории Усольского района находится в пределах Иркутско-Черемховской равнины, а сам город Усолье-Сибирское расположен в пойменной возвышенности левого берега р. Ангара, недалеко от места впадения в нее реки Белой, на высоте 430 м над уровнем моря. Климат Усольского района Иркутской области резко континентальный.

Почвы данной территории относятся к Усольскому лесничеству Среднесибирского подтаежно-лесостепного района [171, 172].

К биотопам данного района относятся:

1. Заболоченные участки леса в бессточных понижениях (Рисунок 33);
2. Участки леса на окраинах болот;

3. Участки леса вокруг постоянных и временных водных объектов;
4. Участки леса на каменистых россыпях и скальных обнажениях;
5. Участки леса на крутых склонах и обрывах;
6. Участки темнохвойных лесов среди светлохвойных и лиственных;
7. Участки леса на карстовых образованиях;
8. Участки местообитания видов из Красной книги Российской Федерации и Иркутской области.

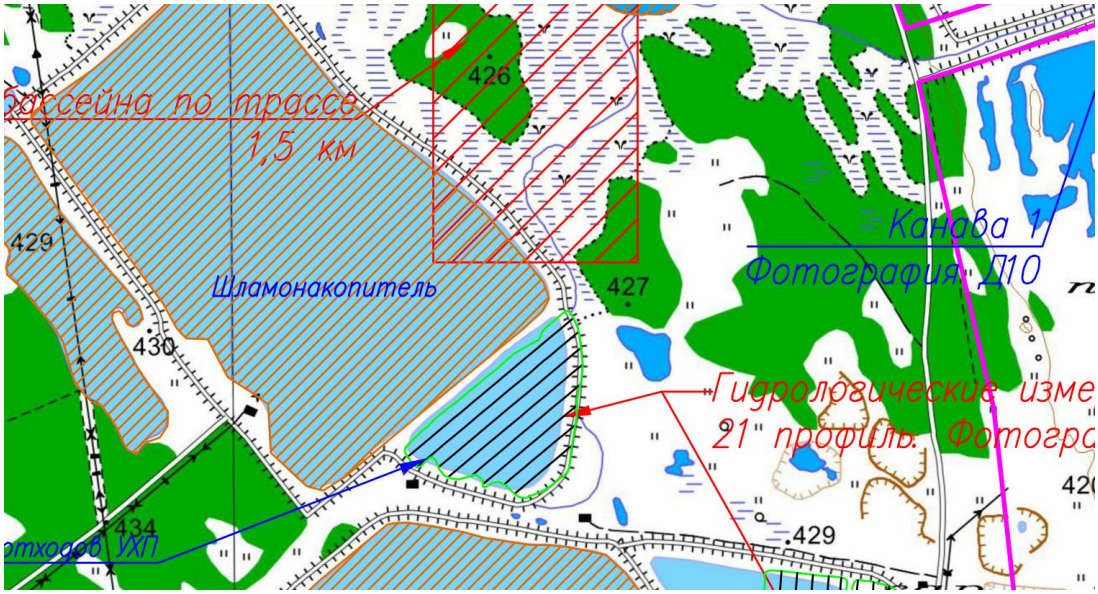


Рисунок 33 - Заболоченные участки леса на территории городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, около шламонакопителя

С 2018 года по 2020 год на территории Усольского района Иркутской области РФ действовал режим чрезвычайной ситуации (ЧС) муниципального характера, а с 2020 года по июнь 2022 года - режим ЧС регионального характера. Причиной этого стало крупномасштабное загрязнение территории в связи с деятельностью химического предприятия ООО «Усольехимпром» особо опасными химическими веществами, в том числе тяжелыми металлами, нефтепродуктами [173], фосфатами и др.

Проблема ликвидации накопленного вреда [174] по масштабу загрязненных предприятием ООО «Усольехимпром» почвенных масс и подземных вод опасными химическими соединениями не имеет аналогов в мировой практике.

Химическое предприятие ООО «Усольехимпром» осуществляло свою деятельность в городе Усолье–Сибирское с 2 августа 1936 года.

Предприятие ООО «Усольехимпром» относится к производству Усольско-Саянского химического комплекса. Усольско-Саянского химический комплекс входит в сырьевую базу по добыче горно-химического сырья и, прежде всего, каменной соли (Усольское, Зиминское и Тыретское месторождения) [175].

В период 1956-2008 гг. на предприятии последовательно и успешно осваивали крупнотоннажный выпуск следующих основных видов химической продукции: жидкий хлор и химические соединения на его основе, каустическая сода, перекись водорода, кислород, азот, ацетилен и поливиниловая смола, кремний, органические полимеры, лаки и эмали, карбид кальция, пластмассы, товары бытовой химии, синтетический каучук, метилцеллюлоза и др.

В августе 2013 года было полностью приостановлено производство, а предприятие было ликвидировано по причине банкротства. После этого объекты со специализированным оборудованием, трубопроводы, накопители химических отходов, специализированная железнодорожная станция, а также емкости с остатками продуктов химического производства практически оказались брошенными и без надлежащей охраны. Зафиксировано, что на территории бывшего химического предприятия было выброшены или захоронены сотни тонн токсичных веществ, к которым относятся тяжелые металлы, цианиды, нитраты, фториды, хлориды, фенолы, асбест и т.д. ПДК почв, атмосферного воздуха и сточных вод были превышены в сотни раз [176].

На территории предприятия находятся объекты, которым был присвоен I класс опасности из–за превышений ПДК токсичных веществ в несколько десятков и сотен раз. К ним относится цех ртутного электролиза, несколько шламонакопителей, полигон промышленных отходов, 12 запечатанных скважин рассолопромысла ООО «Усольехимпром», неизвестное количество захороненных цистерн с промышленными отходами.

По данным материалов отчетной документации по инженерным изысканиям Технический отчет по результатам инженерно-экологических

изысканий (ООО «ГеоТехПроект»), 2021 год) 5/2020 ЕИ-ИЭИ 2.3 Часть 2, 5/2020 ЕИ-ИЭИ 2.4 Часть 2, 5/2020 ЕИ-ИЭИ 3.1 Часть 3, к объектам I класса опасности попадают 56 объектов на территории городского округа г. Усолье-Сибирское с очень высокой концентрацией поллютантов: мышьяка, ртути и кадмия. По типу загрязнителей были выделены следующие кластеры, представленные в таблице 27.

Таблица 27 - Описание выделенных кластеров и групп

Кластер	Описание
Кластер №1: Мышьяково- и/или ртутно-кадмиевые загрязнения	Основные признаки кластера - сочетание в повышенных концентрациях 3-х видов опасных поллютантов I-го класса опасности: As, Hg, Cd. Определяющий показатель разделения на группы - суммарное значение превышения ПДК по As и Hg и превышение ПДК по Cd Группа 1: ∑ПДК (As; Hg) < 10 < ПДК (Cd) < 10 Группа 2: 10 < ∑ПДК (As; Hg) < 20 < ПДК (Cd) < 10 Группа 3: 20 < ∑ПДК (As; Hg) < ПДК (Cd) < 10 Группа 4: 20 < ∑ПДК (As; Hg) < ПДК (Cd) > 20
Кластер №2: Мышьяковые и/или ртутные загрязнения	Основные признаки кластера - загрязнение почвы только ртутью и/или мышьяком, которые имеют близкие свойства в отношении химического сродства к атому серы и, следовательно, могут быть обработаны одним и тем же хелатирующим реагентом. Определяющий показатель разделения на группы - суммарное значение превышения ПДК по As и Hg. Группа 1: ∑ПДК (As; Hg) < 10 Группа 2: 10 < ∑ПДК (As; Hg) < 20
Кластер №3: Полиметаллические загрязнения	Основные признаки кластера - полиметаллическое загрязнение, включая металлы II-го класса опасности (Hg, As, Pb, Zn, Cu, Ni) с относительно невысоким (до 10 ПДК) превышением нормативных значений.

4.2. Разработка мер для защиты и сохранения биотопов в процессе ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами городского округа г. Усолье-Сибирское

Подбор метода обработки для каждого кластера и группы осуществлялся исходя из особенностей химической природы ключевых катионов-

загрязнителей, их концентрации и наличия сопутствующих элементов. Так, например, ртуть может координироваться соединениями, содержащими серу, в отличие от катионов других металлов, которые в свою очередь гораздо легче образуют комплексные соединения с другими лигандами (фосфон- и карбоксилсодержащими). Из области неорганической и координационной химии известно, что ртуть обладает высоким сродством к сульфгидрильным группам [177].

Для участков, загрязненных ртутью, может быть применена серосодержащая хелатирующая добавка. Из известных реагентов, прошедших экспериментальное тестирование, рекомендуется применять MEDBA, тиосульфат аммония или натрия.

Для участков полиметаллических загрязнений предложено проводить 2-х этапную фитоэкстракцию обезвреживания почв: на первом этапе проводить селективную фитоэкстракцию мышьяка и/или ртути – как наиболее опасных загрязнений, на втором этапе фитоэкстракцию остальных сопутствующих элементов. Для фитоэкстракции мышьяка может применяться монокалийфосфат, поскольку фосфаты могут замещать мышьяк на адсорбционных участках и повышать его биодоступность для растений. Для фитоэкстракции кадмия в качестве хелатирующего агента автором предлагается использовать соединение – производное фосфорсодержащего комплексона – оксиэтилидендифосфоновой кислоты, а также монокалийфосфат.

Монокалийфосфат содержит фосфор, который образует комплексы с катионами металлов, частично снижает их токсичность и облегчает их поглощение растениями; кроме того, он может повышать растворимость металлов в почве. Кроме того, фосфор жизненно необходим для обмена веществ растений, особенно в условиях загрязненных почв, где биохимические процессы часто замедлены, а калий способствует устойчивости растений к воздействию тяжелых металлов, ослабляет последствия стресса от загрязненной среды и позволяет растениям дольше функционировать в сложных условиях.

В исследовании отмечается [178], что использование фосфорных удобрений снизило фитотоксичность мышьяка, увеличило биодоступность кадмия за счет образования подвижных фосфатно-связывающих комплексов.

Дополнительно использовать росторегулирующие добавки (ауксины и гиббереллины) поддерживающие фотосинтез и повышающие толерантность к стрессовым условиям, способствующие увеличению биомассы растений. Также при высоких уровнях загрязнения применяются хелатирующие и функциональные добавки. В таблице 28 приведены предлагаемые схемы и технологии фитоэкстракции в отношении каждого выделенного кластера и группы.

Таблица 28 - Предварительные схемы обработки участков в соответствии с выделенными кластерами и группами

Растение	Основная технология обработки
Кластер №1: Мышьяково- и/или ртутно-кадмиевые загрязнения	
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*), горчица белая (*лат.* S*inapis alba*), клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*), мискантус (*лат. Miscanthus giganteus*), страусник обыкновенный (*лат. Matteuccia struthiopteris*)	2-х этапная обработка для выведения разных по химической природе катионов. Этап 1: обезвреживание почвы от катионов Hg и/или As с помощью серосодержащих хелатирующих реагентов (MEDBA, тиосульфат аммония, тиосульфат натрия, KH_2PO_4).
	Этап 2: Обезвреживание почвы от катионов кадмия с помощью хелатирующей добавки K_2ОЭДФ и/или функциональной добавки KH_2PO_4 в сочетании с росторегулирующими добавками (ауксинами и гиббереллинами).
Кластер №2: Мышьяковые и/или ртутные загрязнения	
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*), горчица белая (*лат.* S*inapis alba*), клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*), мискантус (*лат. Miscanthus giganteus*), страусник обыкновенный (*лат. Matteuccia struthiopteris*)	Обезвреживание почвы от катионов Hg и/или As с помощью тиосульфата аммония/ натрия или KH_2PO_4 в сочетании с комплексом росторегулирующих добавок (ауксинами и гиббереллинами).
Кластер №3: Полиметаллические загрязнения	
Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*), горчица белая(*лат.* S*inapis alba*)	Обезвреживание почвы от катионов металлов с помощью K_2ОЭДФ в сочетании с росторегулирующими добавками (ауксинами и гиббереллинами), функциональными добавками (препарат «Почвовит», гумат калия, диатомитовый порошок).

4.3. Результаты практического применения оптимизации фиторемедиационных технологий для защиты и сохранения биотопов городского округа г. Усолье-Сибирское

В рамках работы инжиниринговой компанией ООО «ГеоТехПроект» были предоставлены почвы территории бывшего предприятия ООО «Усольехимпром». Почва на территории отбиралась на глубину до 1 м по принципу «конверта» для отбора 5 точечных проб: по одной из четырёх угловых точек и одну из центра. Растительный слой удаляли соскабливанием и срезанием, в каждой точке отбирали по 0,5 - 1 кг почвы, после чего составляли одну объединённую пробу.

Почву отбирали около цеха ртутного электролиза (Рисунок 34).



Рисунок 34 - Территория около цеха ртутного электролиза

Анализ проб почв осуществлялся Центром лабораторного анализа и технических измерений в городе Екатеринбург и НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА. Результаты анализа показали, что содержание ртути превышает ПДК в 100 раз (220 ± 0,2 мг/кг) (Таблица 29) [179].

Таблица 29 - Индуцирующая фиторемедиация для территории загрязненной ртутью (уровень загрязнения: 100 ПДК)

Почва			
Тип загрязнения	Hg (уровень загрязнения: 100 ПДК)		
Вид растения	Горчица белая (*лат.* S*inapis alba*)		
Добавка	трилон Б	тиосульфат натрия	MEDBA

В таблице 30 представлены сводные морфологические характеристики горчицы белой. Описан тургор побегов, их рост и листовые пластины, указаны признаки хлороза.

Таблица 30 - Морфологические характеристики горчицы белой

Препараты	**Тургор побегов**	**Рост побегов**	**Признаки хлороза**	**Листовые пластины**
Без добавок	Высокий	Нет угнетения	Нет	Зеленые
MEDBA	Средний	Незначительное угнетение	Нет	Бледно-зеленые
Тиосульфат натрия	Высокий	Нет угнетения	Нет	Зеленые
Трилон Б	Средний	Значительное угнетение	Есть	Пожелтевшие

Наихудшее влияние на растения произвёл трилон Б, так у растений, при выращивании которых применялся данный препарат, присутствуют признаки хлороза, значительное угнетение побегов и пожелтевшие листовые пластины. По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции и транслокации ртути (Рисунки 35-36).

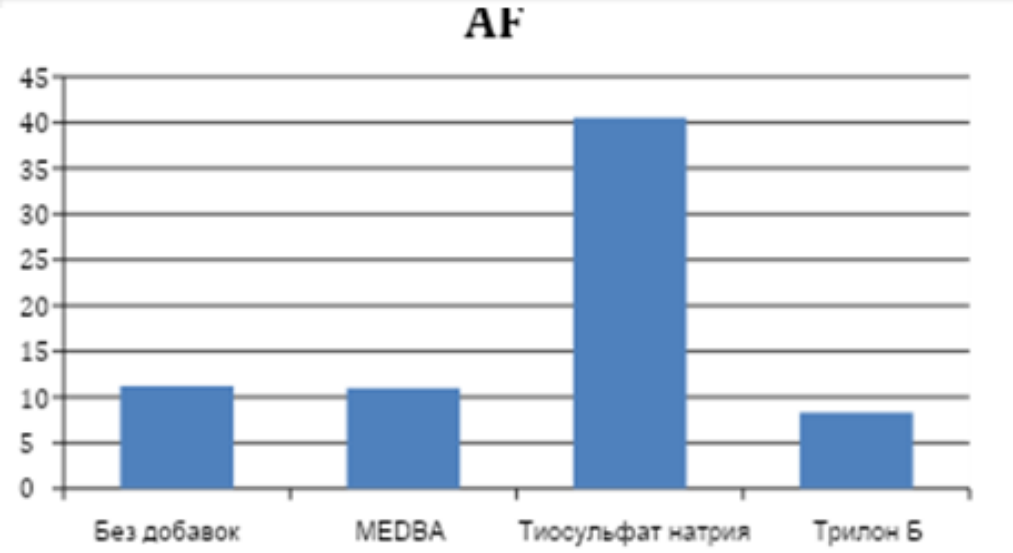


Рисунок 35 - Коэффициент аккумуляции горчицы белой с рядом хелатирующих добавок

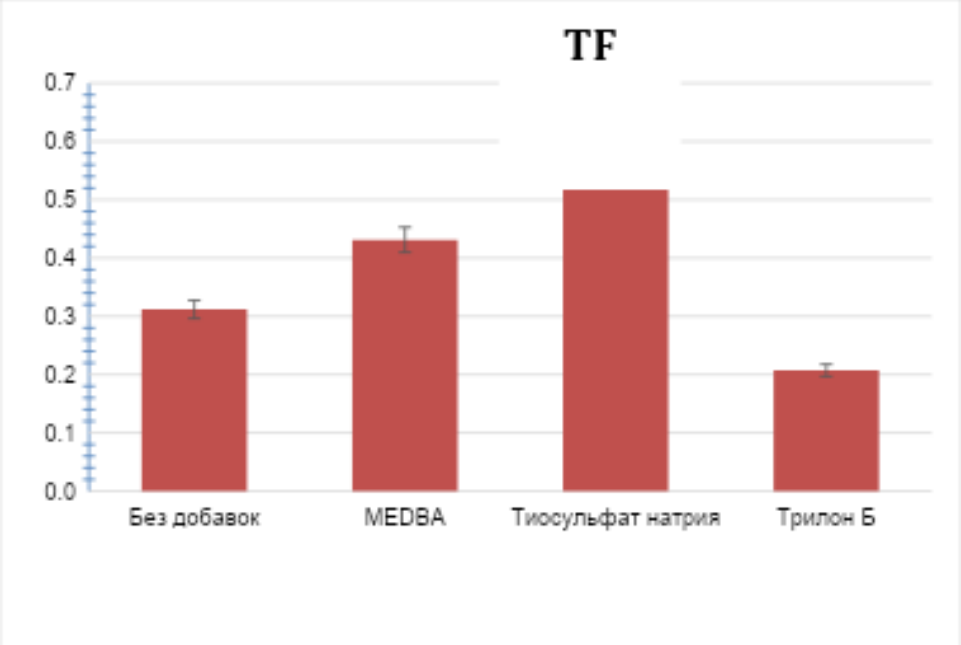


Рисунок 36 - Коэффициент транслокации горчицы белой с рядом хелатирующих добавок

Результаты исследования: наибольшее поглощение ртути обнаружено в образцах с добавкой тиосульфата натрия и MEDBA (AF>1). Наибольший коэффициент транслокации выявлен у растений с добавлением тиосульфата натрия – 0,68.

Хелатирующие добавки, тиосульфат натрия и MEDBA обеспечили высокую скорость накопления ртути в надземных частях растений, а также благоприятный эффект на рост и развитие горчицы белой.

Далее проведены исследования на почвах около шламонакопителя (Рисунок 37) бывшего предприятия ООО «Усольехимпром», где содержание кадмия в пробе из скважины превышало ПДК в 5 раз, а содержание мышьяка — в 77 раз (Рисунок 38, Таблица 31).





Рисунок 37 - Территория шламонакопителя (август 2022 г.)

Скважина	Hg, мг/кг	Cd, мг/кг	As, мг/кг
С-3335	0.049	2.4	171

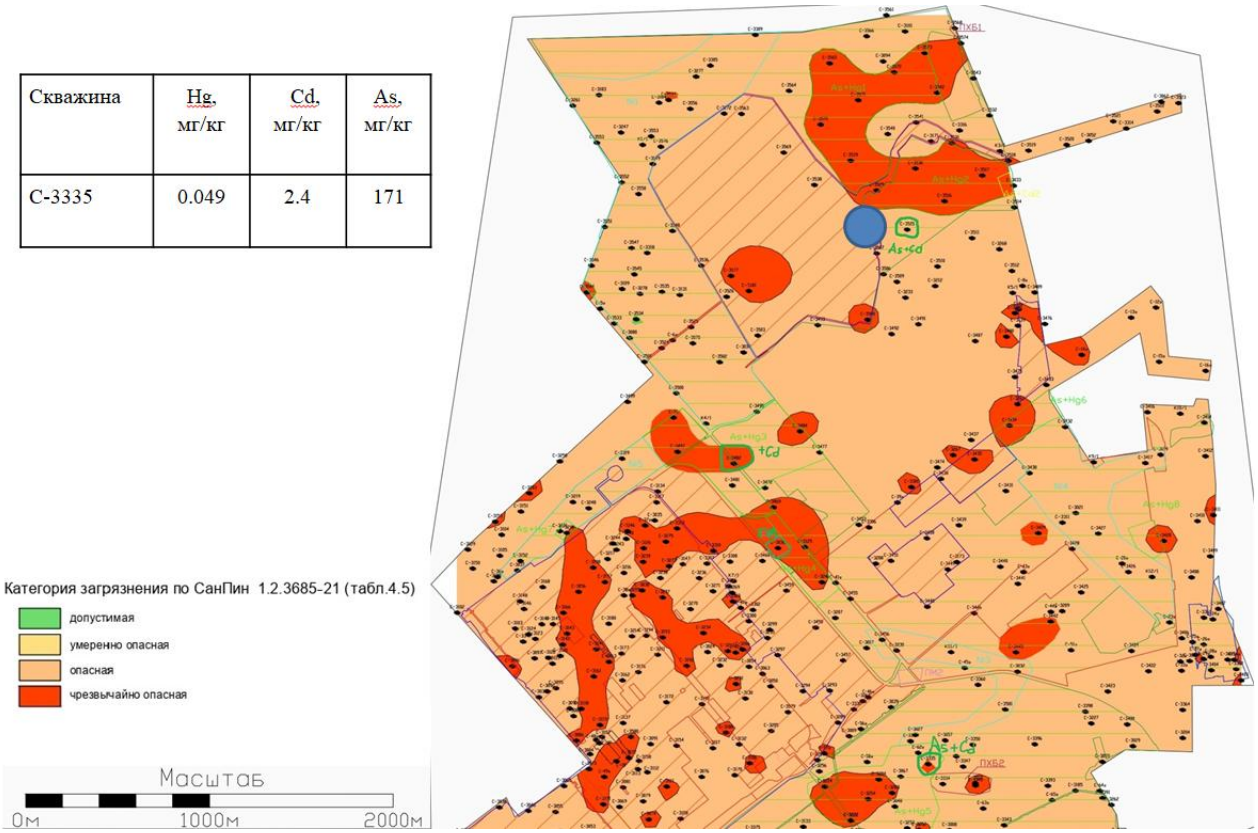


Рисунок 38 - Место отбора проб почвы (скважина С-3335)

Таблица 31 - Фиторемедиация для территории, загрязненной мышьяком и кадмием (уровень загрязнения: 77 ПДК, 5 ПДК) [180, 181].

Почва			
Тип загрязнения	As, Cd (уровень загрязнения: 77 ПДК, 5 ПДК соответственно)		
Вид растения	Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) Мискантус (*лат. Miscanthus giganteus)* Страусник обыкновенный (*Matteuccia struthiopteris L.*)		
Добавка	KH_2PO_4	Корневин, Завязь,	MEDBA

Эксперимент включал в себя вегетационные исследования по фитоэкстракции мышьяка и кадмия из почв с помощью горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*), мискантуса (*лат. Miscanthus giganteus)* страусника обыкновенного (*лат. Matteuccia struthiopteris*) и внесения дополнительных добавок: функциональной – монокалийфосфата и росторегулирующих – ауксинов и гиббереллинов. Данные виды растений демонстрируют аккумулятивные свойства в различных исследованиях [182-184], а также произрастают во многих субъектах РФ, в том числе и в Иркутской области.

Результаты исследований показали, что у горчицы сарептской с применением добавок по отношению к мышьяку коэффициент, коэффициент аккумуляции составил 0,3, без добавок – 0,4, коэффициент транслокации с применением добавок и без составил 0,3. По отношению к кадмию $AF < 0.03$ (Рисунки 39-40) [181].

Содержание кадмия в контрольных образцах

Номер образца №	Коэффициент транслокации *(TF)*	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
№1	0.2	0.06
№2	1.0	0.01
№3	0.4	0.01
№4	0.2	0.1
№5	0.07	0.07
№6	3..	0.17
№7	0.3	0.01
№8	0.1	0.2

Содержание кадмия в образцах добавками

Номер образца №	Коэффициент транслокации (*TF*)	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
№1	0.6	0.01
№2	1.35	0.01
№3	3.2	0.05
№4	0.4	0.01
№5	0.4	0.001
№6	0.8	0.01
№7	0.3	0.02
№8	0.04	0.03
№9	0.2	0.001
№10	0.8	0.004

Рисунок 39 - Коэффициенты аккумуляции (*AF*) и транслокации (*TF*) кадмия горчицей сарептской (*лат. Brassica juncea*),

Содержание мышьяка в контрольных образцах

Номер образца №	Коэффициент транслокации *(TF)*	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
№1	0.2	0.1
№2	0.7	0.3
№3	0.2	0.2
№4	0.2	0.2
№5	0.2	1.3
№6	0.1	0.5
№7	0.3	0.2
№8	0.1	0.3

Содержание мышьяка в образцах добавками

Номер образца №	Коэффициент транслокации (*TF*)	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
№1	0.4	0.2
№2	0.4	0.3
№3	0.4	0.2
№4	0.2	0.3
№5	0.2	0.4
№6	0.2	0.3
№7	0.2	0.3
№8	0.4	0.3
№9	0.2	0.4
№10	0.2	0.3

Рисунок 40 - Коэффициенты аккумуляции (*AF*) и транслокации (*TF*) мышьяка горчицей сарептской (*лат. Brassica juncea*),

Однако применение росторегулирующих добавок положительно повлияло на физиологические параметры растения.

Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) совместно с добавками продемонстрировала способность выдерживать предельно высокие концентрации мышьяка, и это указывает на то, что данный вид можно использовать в индуцирующей фиторемедиации на загрязненных почвах.

Страусник обыкновенный (*лат. Matteuccia struthiopteris*) и мискантус (*лат. Miscanthus giganteus*) продемонстрировали низкие значения аккумуляции мышьяка – AF < 0.1 (Рисунок 41). Данные растения не рекомендуется использовать в технологии индуцирующей фиторемедиации при высоких значениях превышения ПДК мышьяка [181].

Содержание кадмия в контрольных образцах

Номер образца №	Коэффициент транслокации *(TF)*	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
Страусник обыкновенный		
№1	0.07	0.007
№2	0.1	0.09
№3	0.1	0.04
Мискантус		
№1	0.4	0.01
№2	0.38	0.01
№3	0.17	0.01

Содержание кадмия в образцах добавками

Номер образца №	Коэффициент транслокации *(TF)*	Коэффициент аккумуляции *(AF)*
Страусник обыкновенный		
№1	0.25	0.02
№2	0.2	0.03
№3	0.18	0.02
Мискантус		
№1	0.43	0.01
№2	0.24	0.01
№3	0.2	0.01

Рисунок 41 - Коэффициенты аккумуляции (*AF*) и транслокации (*TF*) кадмия и мышьяка страусником обыкновенным (*лат. Matteuccia struthiopteris*) и мискантусом (*лат. Miscanthus giganteus*)

4.4. Ограниченность технологии

Фиторемедиация является экологически безопасной альтернативной технологией для традиционных методов очистки [185-187]. Данный биологический метод позволяет извлекать, стабилизировать, связывать и ттрансформировать в другие формы тяжелые металлы. Также данная технология является неинвазивной и перспективной для применения на больших территориях [188], где применение традиционных технологий, например выемки грунта, является экономически нерентабельным.

Фиторемедиация не только очищает почву от тяжелых металлов, но и способствует экологическому восстановлению загрязненных территорий [189]. После таких антропогенных воздействий, как расчистка, застройка и т.д., экосистема подвергается серьезному воздействию в горнодобывающей промышленности, на свалках, в промышленности, сельском хозяйстве или жилом секторе. Естественное восстановление растительности может занять десятилетия или сотни лет. Фиторемедиация может способствовать восстановлению видового разнообразия животных за счёт создания среды обитания, а также восстановлению почвенной и водной среды.

Однако эффективность фиторемедиации зависит от внешних факторов: свойств почвы, уровня токсичности и климата. Данные показатели влияют на развитие растений.

Климатические условия, свойства почвы, уровень токсичности формируют потенциальную скорость биологической очистки, ограничивая или усиливая развитие фитомассы, поэтому очистка почвы может быть более длительной, чем при использовании других методов.

Фиторемедиация ограничена глубиной залегания корней, поскольку растения должны иметь возможность достигать уровня залегания загрязняющего вещества. Глубина корневой системы для травянистых видов составляет 50 см и до 3 м у деревьев.

Наилучшими объектами для применения могут быть участки с широко распространённым загрязнением от низкого до среднего уровня (Таблица 32).

Высокие концентрации загрязняющих веществ могут подавлять рост растений и, следовательно, ограничивать применение на некоторых участках или их частях.

Данный процесс наблюдался в экспериментах с высоким содержанием ТМ на почвах с территории предприятия ООО «Усольехимпром» (Глава 4.3). Присутствие высоких концентраций загрязняющих веществ, превышающих порог толерантности у растений-аккумуляторов, вызывает фитотоксичность, что приводит к угнетению роста и развития.

Таблица 32 - Применимость технологии для территорий различного уровня загрязнения.

	Кластер	**Описание**	**Предложенное решение**
Тип загрязнения	Кластер 1: Мышьяково- и/или ртутно-кадмиевые загрязнения	Группа 1: As, Hg, Cd < 10 ПДК Группа 2: As, Hg от 10 до 20 ПДК Cd < 10 ПДК	Применение индуцирующей фиторемедиации
		Группа 3: As, Hg, Cd от 10 до < 20 ПДК Группа 4: As, Hg, Cd > 20 ПДК	Индуцирующая фиторемедиация не применима. Необходимо механическое удаление с последующим вывозом загрязненной почвы или химическое обезвреживание.
	Кластер 2: Мышьяковые и/или ртутные загрязнения	Группа 1: As,Hg < 10 ПДК Группа 2: As, Hg от 10 до 20 ПДК	Применение индуцирующей фиторемедиации.
	Кластер 3: Полиметаллические загрязнения	Полиметаллическое загрязнение (Hg, As, Pb, Zn, Cu, Ni) до 10 ПДК	Применение индуцирующей фиторемедиации.

Фиторемедиация наиболее подходит для больших площадей слабо или умеренно загрязненной почвы (до 20 ПДК), очистка которой с использованием традиционных технологий была бы непомерно дорогой [190].

По результатам оценки технологии для почв с территории ООО «Усольехимпром», загрязненных ртутью до уровня 20 ПДК, рекомендуется применять горчицу сарептскую/горчицу белую с хелатирующими добавками MEDBA и/или тиосульфатом натрия совместно с росторегулирующими добавками (Корневин, Завязь) При превышении ПДК в 20 и более раз применение индуцирующей фиторемедиации нерентабельно.

Также следует учитывать экономические затраты. Фиторемедиация считается экономически выгодной технологией по сравнению с традиционными методами очистки [191]. Однако сложно оценить конечные затраты, так как продолжительность фиторемедиации зависит от многих факторов (урожай, температурный режим, вегетационный сезон, тип загрязнения и т.д.).

Таблица 33 - Оценка продолжительности проведения фиторемедиации

<table>
<tr><td colspan="4">Площадь: 1 га
Глубина: 0,3 м
Урожайность: 30 т/га горчицы сарептской и/или клевер ползучий белый (лат. Trifolium repens) и/или кресс-салат (лат. Lepidium sativum)
Цикл: 2 раза/год</td></tr>
<tr><td>ТМ</td><td>Концентрация ТМ в почве, мг/кг</td><td>Концентрация ТМ в растении (сухая масса), мг/кг</td><td>Количество лет</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="3">Негативный сценарий</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Ртуть</td><td>21</td><td>60</td><td>17</td></tr>
<tr><td colspan="3">Базовый сценарий</td></tr>
<tr><td>21</td><td>111</td><td>9</td></tr>
<tr><td colspan="3">Позитивный сценарий</td></tr>
<tr><td>21</td><td>2407</td><td>1</td></tr>
</table>

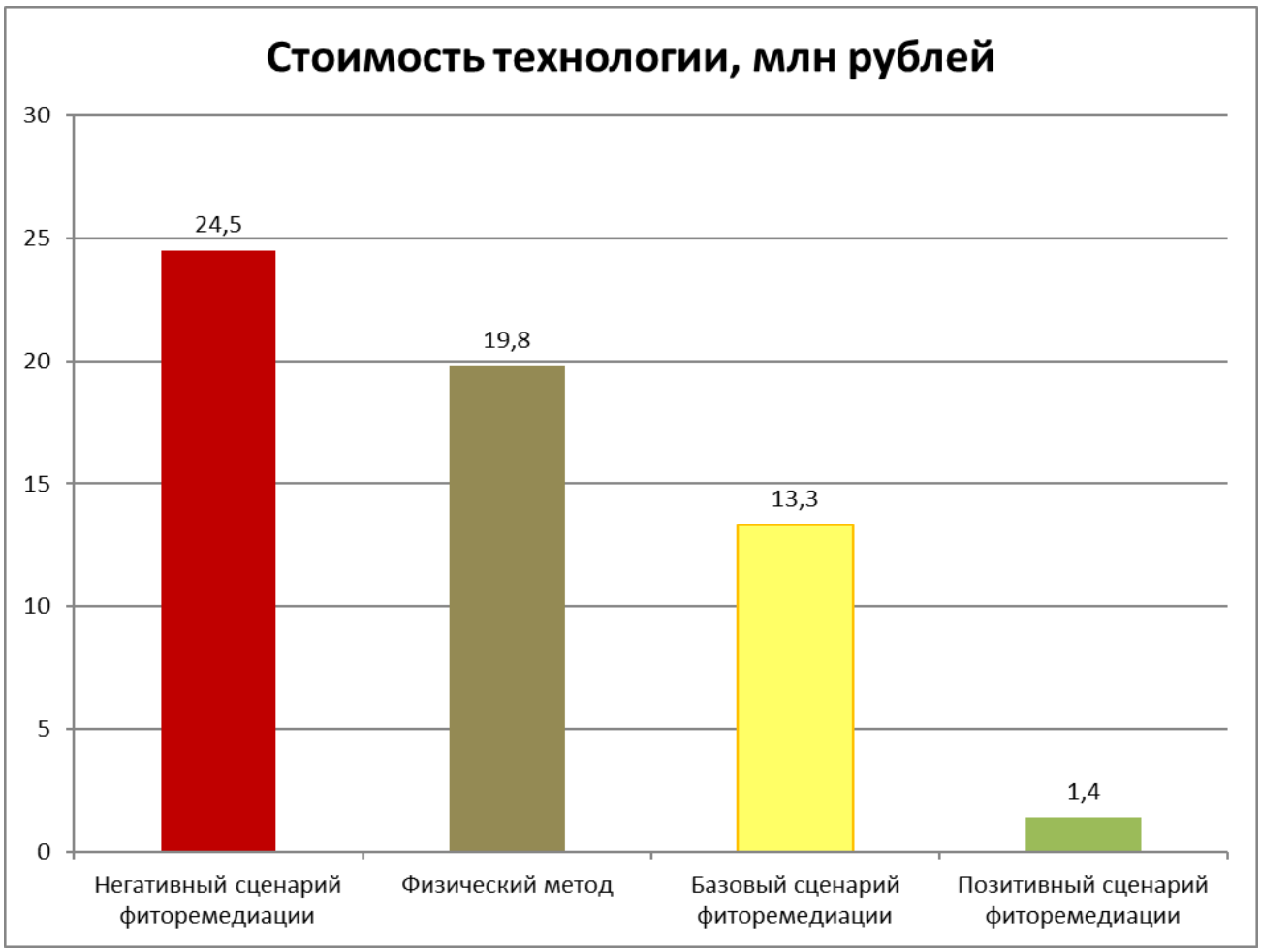


Рисунок 42 - Стоимость фиторемедиации в зависимости от продолжительности проведения

В рамках данной работы была проведена оценка продолжительности проведения и экономических затрат фитормедеиации на основе полученных экспериментальных данных по аккумуляции ртути (Таблица 33, Рисунок 42).

Продолжительность применения технологии может составлять от двух до нескольких лет, поэтому фактическую стоимость трудно оценить [191].

При оценке применимости технологии следует также учитывать потенциальный риск накопления органических добавок в почве или субстрате. Однако, он определяется прежде всего концентрацией вносимых реагентов. Токсичность вещества проявляются лишь при превышении определённых пороговых концентраций.

В работе при тестировании K_2ОЭДФ концентраций 1 и 5 ммоль/л выживаемость и масса растений находились в пределах разброса контроля, признаков угнетения не наблюдалось. При 10 ммоль/л отмечено умеренное

снижение выживаемости (42,5 ± 11,5% против 65,2 ± 8,1% в контроле) при одновременном сохранении массы выживших растений на уровне контроля и выше (6,56 ± 1,16 мг), что указывает на пороговый характер эффекта и отсутствие накопления токсического действия в исследованном диапазоне. Таким образом, в пределах использованных концентраций загрязнение почвы добавками не носило характера устойчивого остаточного загрязнения. K_2ОЭДФ при фотодеградации превращается в ортофосфат, усваиваемый растениями. Вещество характеризуется крайне низкой липофильностью (log Kow = -3,5), что исключает биоаккумуляцию [192].

Отдельно следует подчеркнуть, что ОЭДФ обладает рядом преимуществ перед EDTA, что и определило выбор этой хелатирующей добавки для тестирования в настоящей работе. ОЭДФ в природных водах подвергается фотодеградации с образованием ортофосфата: при концентрации 3 мг/л 70% разлагается за 8 дней, период полураспада оценивается примерно в 100 часов [193]. EDTA, напротив, признан трудноразлагаемым и персистентным загрязнителем и может накапливается в водных объектах [194]. ОЭДФ характеризуется низкой токсичностью для почвенной биоты: NOEC для дождевых червей превышает 1000 мг/кг с почвы [192]. Фитогормоны быстро разлагаются или метаболизируются до природных соединений (гиббереллиновая кислота в почве разлагается за 4,4–5 дней [195], а индолилмасляная кислота метаболизируется до индолилуксусной кислоты [196]. Моноэтаноламин полностью подвергается биодеградации, не накапливается в окружающей среде [197]. В исследовании [198] хелат Fe-EDDHA поглощается растениями и распределяется в листьях, а оставшаяся часть в почве сорбируется и взаимодействует с минеральной фазой.

Вероятность загрязнения почв органическими добавками зависит от концентрации и природы вносимых добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики проведения экспериментов по оптимизации фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

2. Впервые проверена эффективность следующих добавок для индуцирования фиторемедиации тяжёлых металлов: дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты, концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA.

3. Для оптимизации фиторемедиационных технологий в зависимости от типа и уровня загрязнения тяжелыми металлами почв определены наиболее эффективные комбинации растения и комплекса добавок (хелатирующих, росторегулирующих и функциональных):

- при полиметаллическом загрязнении: горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) и комплекс добавок, включающий в себя $К_2$ОЭДФ (в концентрации 10 ммоль/л), экзогенные фитогормоны, индолил-3-масляную кислоту, соль гиббереллиновых кислот, Na(FeEDDHA);

- при никелевом или цинковом загрязнении: горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) с добавками: $К_2$ОЭДФ (в концентрации 5 ммоль/л), индолил-3-масляную кислоту, соль гиббереллиновых кислот, экзогенные фитогормоны, Na(FeEDDHA), диатомитовый порошок.

- при медном загрязнении: горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) с $К_2$ОЭДФ (в концентрации 10 ммоль/л), индолил-3-масляную кислоту, соль гиббереллиновых кислот, экзогенные фитогормоны, Na(FeEDDHA), гумат калия;

- при хромовом или кобальтовом загрязнении: горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) с $К_2$ОЭДФ (в концентрации 10 ммоль/л), экзогенные фитогормоны, Na(FeEDDHA), диатомитовый порошок;

- при ртутном загрязнении: клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*) с добавлением MEDBA; кресс-салат (*лат. Lepidium sativum*) с добавлением

MEDBA или тиосульфата натрия, Na(FeEDDHA), индолил-3-масляной кислоты, солей гиббереллиновых кислот; горчица белая (*лат. Sinapis alba*) или горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) с MEDBA.

для водных объектов:

- при полиметаллическом загрязнении: эйхорния (*лат. Eichhornia*) с углеродным волокном (3,2 г);

- при никелевом загрязнении: эйхорния (*лат. Eichhornia*) без использования углеродного волокна и хелатирующих добавок;

- при цинковом загрязнении: эйхорния (*лат. Eichhornia*) с углеродным волокном (3,2 г) с трилоном Б.

4. Установлена область применения оптимизированных фиторемедиационных технологий для почв и водных объектов, содержание тяжелых металлов в которых не превышает 20 ПДК.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AF	Коэффициент аккумуляции
ASTM	Американское общество по испытаниям и материалам
CEPA	Канадский закон о защите окружающей среды
DTPA	Диэтилентриаминпентауксусная или пентетовая кислота
EC	Европейская комиссия
EDDS	Этилендиаминдиянтарная кислота
EDTA	Этилендиаминтетрауксусная кислота
EGTA	Этиленгликольтетрауксусная кислота
EIP-AGRI	Европейское инновационное партнерство в области сельского хозяйства
EPA	Агентство по охране окружающей среды
NTA	Нитрилотриуксусная кислота
ICOLD	Международная комиссия по большим плотинам
LEP	Процедура выщелачивающей экстракции
MEDBA	Моноэтаноламинная соль дизамещённой 2,2′-(этилендитио)диуксусной кислоты
MT2b	Металлотионеин 2b
NCP	Национальный план действий в чрезвычайных ситуациях
SPLP	Синтетический осаждающий тест на выщелачивание
TCLP	Тест на выщелачивание токсичных веществ
TF	Коэффициент транслокации
ВАК	Высшая аттестационная комиссия

ОВП	Окислительно-восстановительный потенциал
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ОЭДФ	Оксиэтилидендифосфоновая кислота
ПДК	Предельно допустимая концентрация
ТКО	Твердые коммунальные отходы
ТМ	Тяжелые металлы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masindi V., Muedi K. L. Environmental contamination by heavy metals //Heavy metals. – 2018. – Т. 10. – №. 4. – С. 115-133.
2. Walker C. H., Sibly R. M., Peakall D. B. Principles of ecotoxicology. – CRC press, 2005.
3. Gautam P. K. et al. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies //Nova Sci Publishers. – 2016. – Т. 60. – С. 101-130.
4. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans //Heliyon. – 2020. – Т. 6. – №. 9.
5. Tchounwou P. B. et al. Heavy metal toxicity and the environment //Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology. – 2012. – С. 133-164.
6. Shallari S. et al. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania //Science of the total environment. – 1998. – Т. 209. – №. 2-3. – С. 133-142.
7. Herawati N. et al. Cadmium, copper, and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia, and China by soil type //Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology. – 2000. – Т. 64. – №. 1.
8. He Z. L., Yang X. E., Stoffella P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment //Journal of Trace elements in Medicine and Biology. – 2005. – Т. 19. – №. 2-3. – С. 125-140.
9. Yaw Hadzi G (2022) Effect of Mining on Heavy Metals Toxicity and Health Risk in Selected Rivers of Ghana. Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals. IntechOpen. Available at: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.102093.
10. Протокол по тяжелым металлам к Конвенции 1979 года о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/heavy_metals_prot.pdf

11. Mohiuddin KM, Zakir HM, Otomo K, Sharmin S, Shikazono N. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream ofan urban river. International journal of Environmental Science and Technology. 2010;7(1):17-28.

12. Makarova, A., Nikulina, E., Tsirulnikova, N., Pishchaeva, K., Fedoseev, A. 2022. Effect of monoethanolamine salt-containing dicarboxylic acid and plant growth regulators on the absorption and accumulation of mercury. Saudi Journal of Biological Sciences, 29(5), 3448–3455. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.02.035/

13. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans //Heliyon. – 2020. – Т. 6. – №. 9.

14. J. Syvitski et al., Earth's sediment cycle during the Anthropocene. Nature Reviews Earth and Environment 3, 179-196 (2022).

15. J. R. Miller et al., Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia. Sci Total Environ 320, 189-209 (2004).

16. Macklin M. G. et al. Impacts of metal mining on river systems: a global assessment //Science. – 2023. – Т. 381. – №. 6664. – С. 1345-1350.

17. Soldán P. et al. Baia Mare accident—brief ecotoxicological report of Czech experts //Ecotoxicology and environmental safety. – 2001. – Т. 49. – №. 3. – С. 255-261.

18. Vergilio C. S. et al. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil) //Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 5936.

19. Всемирный банк. Mining and Development. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.worldbank.org. – Дата доступа: [28.12.2024].

20. Программа ООН по окружающей среде (UNEP). Environmental assessments and reports on mining activities. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.unep.org. – Дата доступа: [28.12.2024].

21. Программа ООН по окружающей среде (UNEP). Environmental assessments and reports on mining activities. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.unep.org. – Дата доступа: [28.12.2024].

22. Глобальная инициатива по золоту. The Gold Supply Chain: A Global Study. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://globalinitiative.net. – Дата доступа: [28.12.2024].

23. Международная организация труда (ILO). Labor conditions in mining sectors: Reports and assessments. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.ilo.org. – Дата доступа: [28.12.2024].

24. Makarova A., Pishchaeva K., Chelnokov V., Matasov A., Saproshina A., Varbanov P. S., Evaluation of the effectiveness of the use of carbon fibres using salt of ethylenediaminetetraacetic acid for the purification of water bodies from heavy metals //Cleaner Engineering and Technology. – 2022. – Т. 10. – С. 100549.

25. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ). 2017. "Mercury and health." [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.who.int. – Дата доступа: [28.12.2024].

26. Программа ООН по окружающей среде (UNEP). 2013. «Global Mercury Assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport.» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.unep.org. – Дата доступа: [28.12.2024].

27. Minamata Convention on Mercury // U.S. Environmental Protection Agency (EPA). – 2024. – URL: epa.gov (дата обращения: 05.11.2025).

28. Yorifuji T, Tsuda T (2014) Minamata. In: Wexler P (ed) Encyclopedia of toxicology, 3rd edn. Academic Press, Oxford, pp 340–344.

29. Fletcher T. Neighborhood change at Love Canal: contamination, evacuation and resettlement //Land Use Policy. – 2002. – Т. 19. – №. 4. – С. 311-323.

30. Naicker K., Cukrowska E., McCarthy T. S. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs //Environmental pollution. – 2003. – Т. 122. – №. 1. – С. 29-40.

31. Hou D. Sustainable remediation in China: elimination, immobilization, or dilution //Environmental Science & Technology. – 2021. – Т. 55. – №. 23. – С. 15572-15574.

32. Xu L. et al. A Review on Remediation Technology and the Remediation Evaluation of Heavy Metal-Contaminated Soils //Toxics. – 2024. – Т. 12. – №. 12. – С. 897.

33. Li G. et al. Ground subsidence mechanism of a filling mine with a steeply inclined ore body //Journal of Mountain Science. – 2023. – Т. 20. – №. 8. – С. 2358-2369.

34. Azouzi R. et al. Effect of water quality on heavy metal redistribution and mobility in polluted agricultural soils in a semi-arid region //Pedosphere. – 2019. – Т. 29. – №. 6. – С. 730-739.

35. Wu X. et al. Research progress in mining ecological restoration technology //Journal of Industrial Safety. – 2024. – С. 100004.

36. Sulmon C. et al. Improvement of environmental remediation by on-site phytoremediating greenhouses. – 2014.

37. Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation //Engineering geology. – 2001. – Т. 60. – №. 1-4. – С. 193-207.

38. Mitsch W. J., Jørgensen S. E. Ecological engineering: a field whose time has come //Ecological engineering. – 2003. – Т. 20. – №. 5. – С. 363-377.

39. Bernal M. P. et al. 3: Biological remediation of contaminated agricultural soils //EIP-AGRI Focus Group Protecting Agricultural Soils from Contamination; EIP-AGRI: Brussels, Belgium. – 2020.

40. DalCorso G., Fasani E., Manara A., Visioli G., Furini A. Heavy Metal Pollutions: State of the Art and Innovation in Phytoremediation - A review// International Journal of Molecular Sciences 2019. N20. p.3412-3429

41. Evangelou MW, Ebel M, Schaeffer A (2007) Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Chemosphere 68(6): 989–1003.

42. Park J. K., Oh K. Advancements in phytoremediation research for soil and water resources: Harnessing plant power for environmental cleanup //Sustainability. – 2023. – Т. 15. – №. 18. – С. 13901.

43. Елизарьева Е.Н., Янбаев Ю.А., Кулагин А.Ю. Особенности выбора фиторемедиационных технологий очистки почв и сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Удмуртского университета. Серия «Биология. Науки о Земле». 2016. №3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-vybora-fitoremediatsionnyh-tehnologiy-ochistki-pochv-i-stochnyh-vod-ot-ionov-tyazhelyh-metallov (дата обращения: 21.12.2024).

44. Govindaraju M. et al. CO 2 Sequestration Through Phytoremediation Techniques with Special Emphasis on Urban Forestry to Mitigate Climate Change Impact //Climate Change and Green Chemistry of CO2 Sequestration. – 2021. – С. 263-271.

45. USEPA, 2000. Introduction to phytoremediation. EPA 600/R-99/107. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cicinnati, OH.

46. Lakshmi K. S., Sailaja V. H., Reddy M. A. Phytoremediation-a promising technique in waste water treatment //International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM). – 2017. – Т. 5. – №. 06. – С. 5480-5489.

47. Vázquez-Núñez E., Fernández-Luqueño F., Peña-Castro J. M., Vera-Reyes I. Coupling plant biomass derived from phytoremediation of potential toxic-metal-polluted soils to bioenergy production and high-value by-products — A review // Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – № 7. – Ст. 2982.

48. Lewandowski I. et al. The economic value of the phytoremediation function–assessed by the example of cadmium remediation by willow (Salix ssp) //Agricultural systems. – 2006. – Т. 89. – №. 1. – С. 68-89.

49. Wilschut M., Theuws P. A. W., Duchhart I. Phytoremediative urban design: Transforming a derelict and polluted harbour area into a green and productive neighbourhood //Environmental Pollution. – 2013. – Т. 183. – С. 81-88

50. Salifu, M., John, M., Abubakar, M., Bankole, I., Ajayi, N. and Amusan, O. (2024) Phytoremediation Strategies for Heavy Metal Contamination: A Review on Sustainable Approach for Environmental Restoration. Journal of Environmental Protection, 15, 450-474. doi: 10.4236/jep.2024.154026.

51. JK. Sidwaya, Restauration des sols par phytoremédiation: Le vétiver dépollue et fertilise le village de Nébia [Электронный ресурс]. URL: https://www.sidwaya.info/carrefour/2024/06/12/restauration-des-sols-par-phytoremediation-le-vetiver-depollue-et-fertilise-le-village-de-nebia/ (дата обращения: 15.05.2024).

52. Durante-Yánez E. V. et al. Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals from gold mining activities using Clidemia sericea D. Don //Plants. – 2022. – Т. 11. – №. 5. – С. 597.

53. Barathi S. et al. Current status of biotechnological approaches to enhance the phytoremediation of heavy metals in India—A review //Plants. – 2023. – Т. 12. – №. 22. – С. 3816.

54. Authman, M. M. N.; Zaki, M. S.; Khallaf, E. A.; Abbas, H. H. Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution // Journal of Aquaculture Research & Development. — 2015. — Т. 6, № 4. — DOI: 10.4172/2155-9546.1000328

55. Kumari A., Lal B., Rai U. N. Assessment of native plant species for phytoremediation of heavy metals growing in the vicinity of NTPC sites, Kahalgaon, India // International Journal of Phytoremediation. — 2016. — Т. 18, № 6. — С. 592–597. — DOI: 10.1080/15226514.2015.1119635.

56. The Mazarrón Pb–(Ag)–Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments / R. Oyarzun, J. Lillo, J. A. López-García [et al.] // Journal of Geochemical Exploration. — 2011. — Т. 109, № 1–3. — С. 113–124. — DOI: 10.1016/j.gexplo.2010.04.009.

57. Kossoff D., Dubbin W. E., Alfredsson M., Edwards S. J., Macklin M. G., Hudson-Edwards K. A. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation // Applied Geochemistry. — 2014. — T. 51. — C. 235–245.

58. U.S. Government Accountability Office (GAO). Abandoned Hardrock Mines: Information on Number of Sites, Expenditures, and Factors Limiting Cost Estimates. — Washington, D.C., 2020. — GAO-20-238.

59. Bai G., Zhang Y., Pan Y. et al. Spatial and seasonal variation of water parameters, sediment properties, and submerged macrophytes after ecological restoration in a long-term (6 year) study in Hangzhou West Lake in China: Submerged macrophyte distribution influenced by environmental variables // Water Research. — 2020. — Vol. 186. — Art. 116379. — DOI: 10.1016/j.watres.2020

60. Brownfields to green fields: Realising wider benefits from practical contaminant phytomanagement strategies / A. B. Cundy, R. P. Bardos, M. Puschenreiter [et al.] // Journal of Environmental Management. — 2016. — T. 184, № 1. — C. 67–77. — DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.03.028. — выходит в апреле 2016, том 184(1).116379.

61. Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N. et al. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field // Environmental Science and Pollution Research. — 2009. — T. 16. — C. 765–794. — DOI: 10.1007/s11356-009-0213-6

62. French C. J., Dickinson N. M., Putwain P. D. Woody biomass phytoremediation of contaminated brownfield land // Environmental Pollution. — 2006. — T. 141, № 3. — C. 387–395.

63. Industrial Forest Project Ruhr Area // use: urban sustainability exchange. — Metropolis, URL: https://use.metropolis.org/case-studies/industrial-forest-project-ruhr-area (дата обращения: 08.11.2025)

64. Introduction to Phytoremediation / N. Adams, D. Carroll, K. Madalinski, S. Rock ; U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory. — Cincinnati, Ohio, 2000. — (EPA/600/R-99/107).

65. National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan // Code of Federal Regulations. — Title 40. Part 300. — Washington, D.C.: U.S. Government Publishing Office.

66. Директива 2004/35/ЕС Европейского парламента и Совета от 21 апреля 2004 г. об экологической ответственности, касающейся предотвращения и ликвидации последствий причинения вреда окружающей среде // Official Journal of the European Union. — 2004. — № L 143. — P. 56–75.

67. Директива 2008/98/ЕС Европейского парламента и Совета от 19 ноября 2008 г. об отходах и отмене отдельных директив // Official Journal of the European Union. — 2008. — № L 312. — P. 3–30.

68. Canadian Environmental Protection Act, 1999 = Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) : S.C. 1999, ch. 33 // Consolidated Acts. — Ottawa: Minister of Justice, current to 2026.

69. Contaminated Land Management Act 1997 No 140 : New South Wales // NSW Legislation. — Sydney: NSW Parliamentary Counsel's Office, current version.

70. Environmental Protection Law of the People's Republic of China (revised 2014) : adopted on April 24, 2014, at the 8th Session of the Standing Committee of the 12th National People's Congress. — Beijing: National People's Congress, 2014.

71. Law of the People's Republic of China on Prevention and Control of Soil Contamination : adopted at the 5th Meeting of the Standing Committee of the 13th National People's Congress on August 31, 2018. — Beijing: National People's Congress, 2018.

72. Sánchez-Castro I, Molina L, Prieto-Fernández MÁ, Segura A. Past, present and future trends in the remediation of heavy-metal contaminated soil - Remediation techniques applied in real soil-contamination events. Heliyon. 2023 May 27;9(6):e16692. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16692. PMID: 37484356; PMCID: PMC10360604.

73. Hernández-Allica J., Becerril J. M., Garbisu C. Assessment of the phytoextraction potential of high biomass crop plants //Environmental Pollution. – 2008. – Т. 152. – №. 1. – С. 32-40.

74. Eben P. et al. Phytoextraction potential of herbaceous plant species and the influence of environmental factors–A meta-analytical approach //Ecological Engineering. – 2024. – Т. 199. – С. 107169.

75. Barlow R. et al. Lead hyperaccumulation by Sesbania drummondii //Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research. – 2000. – С. 112-114.

76. Salido A. L. et al. Phytoremediation of arsenic and lead in contaminated soil using Chinese brake ferns (Pteris vittata) and Indian mustard (Brassica juncea) //International Journal of Phytoremediation. – 2003. – Т. 5. – №. 2. – С. 89-103.

77. Hernández A. et al. Comparison between Lactuca sativa L. and Lolium perenne: phytoextraction capacity of Ni, Fe, and Co from galvanoplastic industry //Energy Technology 2019: Carbon Dioxide Management and Other Technologies. – Springer International Publishing, 2019. – С. 137-147.

78. Kacálková L., Tlustoš P., Száková J. Phytoextraction of cadmium, copper, zinc and mercury by selected plants //Plant, Soil and Environment. – 2009. – Т. 55. – №. 7. – С. 295-304.

79. Hassinen V. et al. Correlation of foliar MT2b expression with Cd and Zn concentrations in hybrid aspen (Populus tremula× tremuloides) grown in contaminated soil //Environmental Pollution. – 2009. – Т. 157. – №. 3. – С. 922-930.

80. Jun L. et al. Effect of lychee biochar on the remediation of heavy metal-contaminated soil using sunflower: A field experiment //Environmental Research. – 2020. – Т. 188. – С. 109886.

81. Tapia Y. et al. Atriplex atacamensis and Atriplex halimus resist As contamination in Pre-Andean soils (northern Chile) //Science of the total environment. – 2013. – Т. 450. – С. 188-196.

82. Pedron F. et al. Ammonium thiosulphate assisted phytoextraction of mercury and arsenic in multi-polluted industrial soil //Resour Environ. – 2015. – Т. 5. – С. 173-181.

83. Boros-Lajszner E., Wyszkowska J., Kucharski J. Application of white mustard and oats in the phytostabilisation of soil contaminated with cadmium with the

addition of cellulose and urea //Journal of Soils and Sediments. – 2020. – Т. 20. – №. 2. – С. 931-942.

84. Zalewska M., Nogalska A. Phytoextraction potential of sunflower and white mustard plants in zinc-contaminated soil //Chilean journal of agricultural research. – 2014. – Т. 74. – №. 4. – С. 485-489.

85. Angelova V. R. et al. Potential of rapeseed (Brassica napus L.) for phytoremediation of soils contaminated with heavy metals //J. Environ. Prot. Ecol. – 2017. – Т. 18. – №. 2. – С. 468-478.

86. DRAžIć G. et al. Potential of Miscanthus× giganteus for heavy metals removing from Industrial deposol //Acta Regionalia et Environmentalica. – 2017. – Т. 14. – №. 2. – С. 56-58.

87. Kohda Y. H. T. et al. New evidence of arsenic translocation and accumulation in Pteris vittata from real-time imaging using positron-emitting 74As tracer //Scientific Reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 12149.

88. Lim J. M., Salido A. L., Butcher D. J. Phytoremediation of lead using Indian mustard (Brassica juncea) with EDTA and electrodics //Microchemical Journal. – 2004. – Т. 76. – №. 1-2. – С. 3-9.

89. Zorrig W. et al. Lettuce (Lactuca sativa): a species with a high capacity for cadmium (Cd) accumulation and growth stimulation in the presence of low Cd concentrations //The Journal of Horticultural Science and Biotechnology. – 2013. – Т. 88. – №. 6. – С. 783-789.

90. Huang H. et al. Enhanced Stem Immobilization Mitigates Leaf Cadmium Accumulation and Modifies PSII Photochemistry in a Tobacco Line with Low Cadmium Accumulation //Plants. – 2026. – Т. 15. – №. 3. – С. 483.

91. Huang X. et al. Insights into heavy metals leakage in chelator-induced phytoextraction of Pb-and Tl-contaminated soil //International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2019. – Т. 16. – №. 8. – С. 1328.

92. Gul I. et al. EDTA-assisted phytoextraction of lead and cadmium by Pelargonium cultivars grown on spiked soil //International journal of phytoremediation. – 2019. – Т. 21. – №. 2. – С. 101-110.

93. Khalid N. et al. Phytoremediation potential of Xanthium strumarium for heavy metals contaminated soils at roadsides //International Journal of Environmental Science and Technology. – 2019. – Т. 16. – №. 4. – С. 2091-2100.

94. Kertulis-Tartar G. M. et al. Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using Pteris vittata L.: a two-year study //International Journal of Phytoremediation. – 2006. – Т. 8. – №. 4. – С. 311-322.

95. Ahmed M. T. et al. Predicting heavy metal accumulation in alfalfa (Medicago sativa) using soil properties of sewage sludge amendments //Scientific reports. – 2025. – Т. 15. – №. 1. – С. 40564.

96. Vasile G. G. et al. Bioavailability, accumulation and distribution of toxic metals (As, Cd, Ni and pb) and their impact on sinapis alba plant nutrient metabolism //International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2021. – Т. 18. – №. 24. – С. 12947.

97. Gul I. et al. EDTA-assisted phytoextraction of lead and cadmium by Pelargonium cultivars grown on spiked soil //International journal of phytoremediation. – 2019. – Т. 21. – №. 2. – С. 101-110.

98. Dipu S., Kumar A.A., Thanga S.G. Effect of chelating agents in phytoremediation of heavy metals. Remediat. J. 2012;22:133–146. doi: 10.1002/rem.21304.

99. Shahid M., Dumat C., Pourrut B., Silvestre J., Laplanche C., Pinelli E. Influence of EDTA and citric acid on lead-induced oxidative stress to Vicia faba roots. J. Soils Sediments. 2014;14:835–843. doi: 10.1007/s11368-013-0724-0.

100. Awokunmi E. E. et al. The role of EDTA on heavy metals phytoextraction by Jatropha gossypifolia grown on soil collected from dumpsites in Ekiti State Nigeria. – 2012.

101. Swaran J.S., Flora, V., Pachauri Chelation in Metal Intoxication, Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010 Jul; 7(7): 2745–2788.

102. Ma Y., Prasad M. N. V., Rajkumar M., Freitas H. (2011a). Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytoremediation of metalliferous soils. Biotechnol. Adv. 29 248–258. 10.1016/j.biotechadv.2010.12.001.

103. Rajkumar M., Sandhya S., Prasad M. N. V., Freitas H. (2012). Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation. Biotechnol. Adv. 30 1562–1574. 10.1016/j.biotechadv.2012.04.011.

104. Ying Ma, Rui S. Oliveira, H.Freitas,and C. Zhang, Biochemical and Molecular Mechanisms of Plant-Microbe-Metal Interactions: Relevance for Phytoremediation, Front Plant Sci. 2016; 7: 918.

105. P.C.Abhilash, M. Yunus, Can we use biomass produced from phytoremediation?, Biomass Bioenergy, 2011, 35, p. 1371-1372.

106. Gu, J., Chao, H., Wang, H., Li, Y., Li, D., Xiang, J., et al. (2017). Identification of the relationship between oil body morphology and oil content by microstructure comparison combining with QTL analysis in Brassica napus. Front. Plant Sci.7:1989. doi: 10.3389/fpls.2016.01989.

107. Wang, X., Wang, H., Long, Y., Li, D., Yin, Y., Tian, J., et al. (2013). Identification of QTLs associated with oil content in a high-oil Brassica napus cultivar and construction of a high-density consensus map for QTLs comparison in B. napus. PLoS ONE 8:e80569. doi: 10.1371/journal.pone.0080569

108. Wang Y, Greger M (2006) Use of iodide to enhance the phytoextraction of mercury contaminated soil. Sci Total Environ 368:30–39.

109. Franchi E., Rolli E., Marasco R., Agazzi G., Borin S., Cosmina P., Pedron F., Rosellini I., Barbafieri M., Petruzzelli G. Phytoremediation of a multi contaminated soil: mercury and arsenic phytoextraction assisted by mobilizing agent and plant growth promoting bacteria // Journal of Soils and Sediments. — 2017. — Т. 17. — С. 1224–1236. — DOI: 10.1007/s11368-015-1346-5.

110. Lomonte C., Doronila A., Gregory D., Baker A. J. M., Kolev S. D. Chelate-assisted phytoextraction of mercury in biosolids // Science of the Total Environment. — 2011. — Т. 409, № 13. — С. 2685–2692. — DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.03.037.

111. Кузнецов А. М. и др. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – 1992.

112. Makarova A., Nikulina E., Tsirulnikova N., Avdeenkova T., Pishchaeva K. V. Potential of S-containing and P-containing complexones in improving phytoextraction of mercury by Trifolium repens L //Saudi Journal of Biological Sciences. – 2021. – Т. 28. – №. 5. – С. 3037-3048.

113. Procházková O., Podlahová J., Podlaha J. Metal complexes of thiopolycarboxylic acids. VI. Zinc and cadmium // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. — 1973. — Т. 38, № 4. — С. 1120–1127.

114. Sen Gupta Kalyan K., Sen Gupta Shipra, Kumar Sen Pratik // Indian J. Chem. 1977, Vol. A15. N 12 P. 1082-1085.

115. Kavalek J., Said-El-Bahaie, Sterba V. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1960, Vol. 45 P. 263-268.

116. Цирульникова Н.В., Даниелян Д.Г., Темкина В.Я. // ЖОХ. 1986 Т. 56 № 6 С. 1377-1380.

117. Даниелян Д.Г. Синтез комплексонов в ряду производных тиогликолевой и тиометилфосфоновой кислот: дис. … канд. хим. наук. ИРЕА, Москва, 1986.

118. Тихонова Л.В., Шведене Н.В., Галлай З.А., Даниелян Д.Г., Цирульникова Н.В. // Ж. аналит. Химии. 1985 Т. 40 № 9 С. 1617-1620.

119. Езерская Н.А., Цирульникова Н.В., Даниелян Д.Г., Соловых Т.П., Шубочкин Л.К. // ЖНХ. 1985 Т. 30 № 10 С. 2585-2591.

120. Патент RU2808836C1. Способ получения концентрата питательного состава для выращивания сельскохозяйственных культур в гидропонных системах / Заявитель: РХТУ имени Д.И. Менделева – Заявка № 2023117463; заявлено: 03.07.2023; опубликовано: 05.12.2023.

121. Patent CN1426998A. Production method of EDTA complex metal salt, 2003.07.09.

122. Patent US4322361A. Method of preparing a manganese chelate having improved properties, 1982.03.30.

123. Гиниатуллин Р. Р. Предпосылки исследования светодиодного облучения луковичных цветов / Р. Р. Гиниатуллин // Научный журнал. – 2019. – № 6(40). – С. 33-35.

124. Eichhorn Bilodeau S. et al. An update on plant photobiology and implications for cannabis production //Frontiers in plant science. – 2019. – Т. 10. – С. 296.

125. Tan J. Y. et al. Applications of photonics in agriculture sector: A review //Molecules. – 2019. – Т. 24. – №. 10. – С. 2025.

126. Li X. F. et al. Acute toxicity and hazardous concentrations of zinc to native freshwater organisms under different pH values in China //Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2019. – Т. 103. – №. 1. – С. 120-126.

127. Stefan D. S., Stefan M. Water stress induced by enrichment of nutrient and climate change factors //Water Stress in Plants. – IntechOpen, 2016.

128. Gondal A. H. et al. Influence of soil pH and microbes on mineral solubility and plant nutrition: A review //International Journal of Agriculture and Biological Sciences. – 2021. – Т. 5. – №. 1. – С. 71-81.

129. Борисова, Г. Г. Использование гидрофитов для биоиндикации и фиторемедиации загрязненных водных объектов / Г. Г. Борисова, Н. В. Чукина, М. Г. Малева // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2006. – № 2. – С. 30-40.

130. Воропаева, Е. В. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами / Е. В. Воропаева // XXV юбилейные Царскосельские чтения: Материалы международной научной конференции, Санкт-Петербург, 20–21 апреля 2021 года / Под общей редакцией С.Г. Еремеева. Том I. – Санкт-Петербург: Ленинградский государственный университет имени А.С. Пушкина, 2021. – С. 102-105.

131. Фиторемедиация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами, декоративными цветочными культурами / С. В. Гальченко, Ю. А. Мажайский, Т. М. Гусева, А. С. Чердакова // Вестник Рязанского

государственного университета имени С.А. Есенина. – 2015. – № 4(49). – С. 144-153.

132. Liu, Zhongchuang, Boning Chen, Li-ao Wang, Oksana Urbanovich, Liubov Nagorskaya, Xiang Li, and Li Tang. 2020. “A Review on Phytoremediation of Mercury Contaminated Soils.” Journal of Hazardous Materials 400 (December): 123138. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123138.

133. Tarasova, N.P., A.S. Makarova, S.F. Vinokurov, V.A. Kuznetsov, and P.I. Shlyakhov. 2017. Green Chemistry and Sustainable Development: Approaches to Chemical Footprint Analysis. Pure and Applied Chemistry. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0608.

134. Kocman, David, Milena Horvat, Nicola Pirrone, and Sergio Cinnirella. 2013. “Contribution of Contaminated Sites to the Global Mercury Budget.” Environmental Research 125 (August): 160–70. https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.12.011.

135. Ranieri, Ezio, Konstantinos Moustakas, Meri Barbafieri, Ada C Ranieri, José A Herrera-Melián, Andrea Petrella, and Franca Tommasi. 2020. “Phytoextraction Technologies for Mercury- and Chromium-contaminated Soil: A Review.” Journal of Chemical Technology & Biotechnology 95 (2): 317–27. https://doi.org/10.1002/jctb.6008.

136. Makarova A., Yakubovb R., Varbanov P. S. Global mercury footprint evaluation using a geographical pollutant propagation model //CHEMICAL ENGINEERING. – 2020. – Т. 81.

137. Jia X. Q. et al. Carbon nanomaterials: A new sustainable solution to reduce the emerging environmental pollution of turbomachinery noise and vibration //Frontiers in Chemistry. – 2020. – Т. 8. – С. 683.

138. Shinta Y. C., Zaman B., Sumiyati S. Citric acid and EDTA as chelating agents in phytoremediation of heavy metal in polluted soil: a review //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – Т. 896. – №. 1. – С. 012023.

139. Huynh A. T., Chen Y. C., Tran B. N. T. A small-scale study on removal of heavy metals from contaminated water using water hyacinth //Processes. – 2021. – Т. 9. – №. 10. – С. 1802.

140. Никулина Е. А., Макарова, А. С., Мешалкин, В. П., Челноков, В. В., Матасов, А. В., Пищаева, К. В., Гарабаджиу, А. В. Оценка эффективности использования K_2HEDP для рекультивации земель на территориях бывших полигонов твердых коммунальных отходов //Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – №. 3. – С. 79-87.

141. Сапрошина, А. А. Оценка эффективности использования солей оксиэтилидендифосфоновой кислоты для очистки водных объектов / А. А. Сапрошина, А. С. Макарова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 2(237). – С. 15-17.

142. Huynh A. T., Chen Y. C., Tran B. N. T. A small-scale study on removal of heavy metals from contaminated water using water hyacinth //Processes. – 2021. – Т. 9. – №. 10. – С. 1802.

143. Yusuf M. et al. Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants //Bulletin of environmental contamination and toxicology. – 2011. – Т. 86. – С. 1-17.

144. DalCorso G. et al. Heavy metal pollutions: state of the art and innovation in phytoremediation //International journal of molecular sciences. – 2019. – Т. 20. – №. 14. – С. 3412.

145. Ansari A. A. et al. Phytoremediation of contaminated waters: An eco-friendly technology based on aquatic macrophytes application //The Egyptian Journal of Aquatic Research. – 2020. – Т. 46. – №. 4. – С. 371-376.

146. Chen C., Huang D., Liu J. Functions and toxicity of nickel in plants: recent advances and future prospects //Clean–soil, air, water. – 2009. – Т. 37. – №. 4-5. – С. 304-313.

147. Sas-Nowosielska, A., Kucharski, R., Malkowski, E., Pogrzeba, M., Kuperberg, J., Krynski, K., 2004. Phytoextraction crop disposal dan unsolved problem. Environ. Pollut. 128 (3), 373e379.

148. Garbisu, C., Alkorta, I., 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. Bioresour. Technol. 77, 229-236.

149. Guangwei, Y., Hengyi, L., Tao, B., Zhong, L., Qiang, Y., Xianqiang, S., 2009. In-situstabilisation followe d by ex-situ composting for treatment and disposal of heavymetals polluted sediments. J. Environ. Sci. 21, 877-883.

150. Singh, J., Kalamdhad, A., 2012. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. Bioresour. Technol. 124, 169-179.

151. Singh, J., Kalamdhad, A., 2013. Effects of lime on bioavailability and leachability of heavy metals during agitated pile composting of water hyacinth. Bioresour. Technol. 138, 148-155.

152. Mani, S., Tabil, L., Sokhansanj, S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. Biomass Bioenergy 30 (7), 648-654.

153. Chami, Z., Amer, N., Smets, K., Yperman, J., Carleer, R., Dumontet, S., Vangronsveld, J., 2014. Evaluation of flash and slow pyrolysis applied on heavy metal contaminated Sorghum bicolor shoots resulting from phytoremediation. Biomass Bioenergy 63, 268-279.

154. Lievens, C., Yperman, J., Vangronsveld, J., Carleer, R., 2008. Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals. Fuel 87 (10e11), 1894-1905.

155. Stals, M., Thijssen, E., Vangronsveld, J., Carleer, R., Schreurs, S., Yperman, J., 2010. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. J. Anal. Appl. Pyrolysis 87 (1), 1-7.

156. Hornung A., Apfelbacher A., Sagi S. Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass-to-energy concept-biothermal valorisation of biomass (BtVB) process //Journal of Scientific and Industrial Research. – 2011. – Т. 70. – №. 8. – С. 664-667.

157. Dilks, R., Monette, F., Glaus, M., 2016. The major parameters on biomass pyrolysis for hyperaccumulative plants e a review. Chemosphere 146, 385-395.

158. Mayer, Z., Apfelbacher, A., Hornung, A., 2012a. A comparative study on the pyrolysis of metal-and ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char. J. Anal. Appl. Pyrolysis 96, 196-202.

159. Kuppens, T., Van Dael, M., Vanreppelen, K., Thewys, T., Yperman, J., Carleer, R., Van Passel, S., 2015. Techno-economic assessment of fast pyrolysis for the valorization of short rotation coppice cultivated for phytoextraction. J. Clean. Prod. 88, 336-344.

160. Kovacs, H., Szemmelveisz, K., Palotas, A., 2013. Solubility analysis and disposal options of combustion residues from plants grown on contaminated mining area. Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (11), 7917-7925.

161. Çoruh, S., Elevli, S., Ergun, O., Demir, G., 2013. Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste. Int. J. Mineral Process. 123, 165-171.

162. Jiang, Y., Ameh, A., Lei, M., Duan, L., Longhurst, P., 2016. Solidegaseous phase transformation of elemental contaminants during the gasification of biomass. Sci. Total Environ. 563-564, 724-730.

163. Wu, M., Lin, C., Zeng, W., 2014. Effect of waste incineration and gasification processes on heavy metal distribution. Fuel Process. Technol. 125, 67-72.

164. Saraber, A., 2012. Co-combustion and its impact on fly ash quality; pilot-scale experiments. Fuel Process. Technol. 104, 105-114.

165. Toledo, J., Corella, J., Corella, L., 2005. The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed 2. Interpretation of results with a conceptual model. J. Hazard. Mater. 126, 158-168.

166. Xiao, Z., Yuan, X., Li, H., Jiang, L., Leng, L., Chen, X., Cao, L., 2015. Chemical speciation, mobility and phyto-accessibility of heavy metals in fly ash and slag from combustion of pelletized municipal sewage sludge. Sci. Total Environ. 536, 774-783.

167. Zhong, D., Zhong, Z., Wu, L., Xue, H., Song, Z., Lou, Y.M., 2015. Thermal characteristics and fate of heavy metals during thermal treatment of Sedum plumbizincicola, a zinc and cadmium hyperaccumulator. Fuel Process. Technol. 131, 125-132.

168. Quina, M., Bordado, J., Quinta-Ferreira, R., 2008. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: an overview. Waste Manag. 28, 2097-2121

169. Sabbas, T., Polettini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Lechber, P., 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. Waste Manag. 23 (1), 61-88.

170. Mangialardi, T., 2003. Disposal of MSWI fly ash through a combined washingimmobilisation process. J. Hazard. Mater. 98 (1-3), 225-240.

171. Регламент Усольского района [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://irkobl.ru/sites/alh/documents/reglament/Usolskoe_110918.pdf (дата обращения: 10.04.2024).

172. Максимова М. А. Сравнительный анализ загрязнения почв нефтепродуктами на участках промышленной и ландшафтно-рекреационной зон г. Усолье-Сибирское с помощью метода флуориметрии // XXI век. Техносферная безопасность. – 2022. Т. 7, №2, С. 131-141.

173. Нодельман В. Нужно действовать сейчас, иначе мы получим «экологический Чернобыль» [Электронный ресурс] / Валерия Нодельман // Известия. — 2019. — 24 июля. — Режим доступа: https://iz.ru/902304/valeriia-nodelman/nuzhno-deistvovat-seichas-inache-my-poluchim-ekologicheskii-chernobyl (дата обращения: 10.04.2024).

174. Ликвидация накопленного вреда на территории г. Усолье-Сибирское [Электронный ресурс] // ГеоТехПроект. — Режим доступа: https://geotehproekt.ru/articles/likvidatsiya-nakoplennogo-vreda-na-territorii-g-usole-sibirskoe/ (дата обращения: 10.04.2024).

175. Ипполитова Н. А. Географические особенности добывающей промышленности Сибири // Вестник Евразийской науки. – 2018. – № 3. – URL: https://esj.today/PDF/85ECVN318.pdf (дата обращения: 10.04.2024).

176. Оценка риска возникновения чрезвычайных ситуаций с угрозой аварийного выброса опасных веществ на территории ООО «Усольехимпром» : отчёт о НИР / ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ) МЧС России. — Москва, 2020.

177. Zhang, X., Li, Z., He, X., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z. Effect of phosphorus amendments on heavy metal uptake in contaminated soil // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – Т. 24, № 32. – С. 24714–24725.

178. Chattopadhyay A. et al. Effect of phosphorus application on arsenic species accumulation and co-deposition of polyphenols in rice grain: Phyto and food safety evaluation //Plants. – 2021. – Т. 10. – №. 2. – С. 281.

179. Makarova A. S., Nikulina E. A., Tsirulnikova N. V., Pishchaeva K. V., Kushu, A. Y. Phytoextraction of mercury-contaminated soils // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – С. 012018. – DOI 10.1088/1755-1315/1096/1/012018/.

180. Цуранова С.В. Использование фиторемедиации при кадмиевом загрязнении почв / С.В. Цуранова, А.С. Макарова, К.В. Пищаева, А.Н. Федосеев // Образование и наука для устойчивого развития: Материалы XVI Международной научно-практической конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук. В 2-х частях, Москва, 16 – 19 апреля 2024 года. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2024. – С. 192-194.

181. Пищаева К. В., Цуранова С. В., Лебедева П. А. Использование фитоэкстракции при мышьяково-кадмиевом загрязнении почв // АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ. — Т. 2. — Санкт-Петербургский горный университет Санкт-Петербург: 2023. — С. 210–212.

182. Автухович И. Е. Индуцированная фиторемедиация как экстенсивный метод восстановления загрязненных почв и грунтов // Агрохимический вестник. 2010. — № 2. — С. 39–40.

183. Nsanganwimana F., Pourrut B., Mench M., Douay F. Suitability of Miscanthus species for managing inorganic and organic contaminated land and restoring ecosystem services. A review // Journal of Environmental Management. — 2014. — Vol. 143. — P. 123–134.

184. Pidlisnyuk V., Mamirova A., Pranaw K. et al. Potential role of plant growth-promoting bacteria in Miscanthus × giganteus phytotechnology applied to the trace elements contaminated soils // International Biodeterioration & Biodegradation. — 2020. — Vol. 155. — 105103. — DOI 10.1016/j.ibiod.2020.105103.

185. M. Bosiacki, T. Kleiber, and B. Markiewicz, 'Continuous and Induced Phytoextraction — Plant-Based Methods to Remove Heavy Metals from Contaminated Soil', Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. InTech, Mar. 26, 2014. doi: 10.5772/57257.

186. Islam M. M., Saxena N., Sharma D. Phytoremediation as a green and sustainable prospective method for heavy metal contamination: a review //RSC Sustainability. – 2024. – Т. 2. – №. 5. – С. 1269-1288.

187. Yan A. et al. Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land //Frontiers in plant science. – 2020. – Т. 11. – С. 513099.

188. Pilon-Smits E. Phytoremediation // Annual Review of Plant Biology. — 2005. — Т. 56. — С. 15–39; DOI 10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214

189. Introduction to Phytoremediation / National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. — Cincinnati, Ohio, 2000. — (EPA/600/R-99/107). — 72 p.

190. Kafle A. et al. Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents //Environmental Advances. – 2022. – Т. 8. – С. 100203.

191. Cozma P. et al. Phytoremediation: A sustainable and promising bio-based approach to heavy metal pollution management //Science of The Total Environment. – 2025. – Т. 1001. – С. 180458.

192. (1-Hydroxyethylidene)-1,1-diphosphonic acid [Etidronic acid] : Safety data sheet. — Santos, 2021. — URL: https://www.santos.com/wp-

content/uploads/2021/04/1-Hydroxyethylidene-11-diphosphonic-acid-March-2021.pdf (дата обращения: 23.10.2026).

193. Human & Environmental Risk Assessment (HERA) on Ingredients of European household cleaning products: Phosphonates (2004). — URL: http://www.heraproject.com/files/30-f-04-%20hera%20phosphonates%20full%20web%20wd.pdf (дата обращения: 25.10.2026).

194. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its salts : Science Assessment Document for Tolerance Reassessment. — U.S. EPA, 2004. — URL: https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/edta.pdf (дата обращения: 23.10.2026).

195. Combined Draft (Renewal) Assessment Report prepared according to Regulation (EC) N° 1107/2009 and Proposal for Harmonised Classification and Labelling (CLH Report) according to Regulation (EC) N° 1272/2008 : Gibberellins (GA4, GA7). Vol. 1 / European Commission ; Rapporteur Member State: Slovenia. — [Б. м.], 2026. — URL: https://echa.europa.eu/documents/10162/54cbaaeb-1572-5005-88df-737aa958da26 (дата обращения: 25.10.2026).

196. Biavati B., Matteuzzi D. Indole-3-lactic acid as a tryptophan metabolite produced by Bifidobacterium spp. // Applied and Environmental Microbiology. — 1979. — Vol. 38, № 3. — P. 544–546. — DOI: 10.1128/aem.38.3.544-546.1979. — URL: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC243529/ (дата обращения: 25.10.2026).

197. Material Safety Data Sheet : Monoethanolamine. — K.K. Chem India, [б. г.]. — URL: https://www.kkchemindia.com/wp-content/uploads/monoethanolamine-MSDS.pdf (дата обращения: 24.10.2026).

198. Schenkeveld W.D.C., Hoffland E., Reichwein A.M., Temminghoff E.J.M., van Riemsdijk W.H. The biodegradability of EDDHA chelates under calcareous soil conditions // Geoderma. — 2012. — Vol. 173–174. — P. 282–288.

199. Indole-3-butyric acid (IBA) : Safety Data Sheet : I0902 : according to the REACH Regulation (EC) 1907/2006 amended by Regulation (EU) 2020/878 / Duchefa

Biochemie B.V. — Haarlem, 2023. — 12 p. — URL: https://duchefa-biochemie.com/msds/download/number/i0902/id/1012 (дата обращения: 25.10.2026).

200. Registration Report : ABG-3206 (Gibberellic acid) : [zulassungsbericht]. — Braunschweig : Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), [2017]. — URL:https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/01_zulassungsberichte/006977-00-02.pdf (дата обращения: 25.10.2026).

201. Gibberellic acid // The Pesticide Manual : A World Compendium / ed. C. D. S. Tomlin. — 14th ed. — Alton, Hampshire : BCPC, 2006. — P. 540–541. — URL: https://ptacts.uspto.gov/ptacts/public-informations/petitions/1533942/download-documents?artifactId=9UjZmNvcMbxQqVVxKPiW0wKbDb_IwXuXqZ7v4aTkyaCUdHnZ6KaYQ (дата обращения: 25.10.2026).

202. Ferric-EDDHA : Safety Data Sheet : F0527 : according to the REACH Regulation (EC) 1907/2006 amended by Regulation (EU) 2020/878 / Duchefa Biochemie B.V. — Haarlem, 2024. — 12 p. — URL: https://duchefa-biochemie.com/msds/download/id/826 (дата обращения: 25.10.2026).

203. Makarova A.S., Nikulina E.A., Tsirulnikova N.V., Avdeenkova T.S., Pishchaeva K.V., Glinushkin A.P., Podkovyrov I.Y. Screening of various chemical additives, including S-containing complexion to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (Trifolium repens L.) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Т. 663, № 1. – С. 012041. – DOI 10.1088/1755-1315/663/1/012041.

204. Makarova A. S., Nikulina E. A., Tsirulnikova N. V., Pishchaeva K. V., Kushu, A. Y. Phytoextraction of mercury-contaminated soils // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – С. 012018. – DOI 10.1088/1755-1315/1096/1/012018/.

205. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 53-2022 «Ликвидация объектов накопленного вреда окружающей среде» : утверждён приказом Росстандарта от 12 декабря

2022 г. № 3111 : введён в действие 1 июня 2023 г. — Москва, 2022. — Текст : электронный. — URL: (дата обращения: 10.11.2026).

206. Fryzova R., Pohanka M., Martinkova P. [et al.] Oxidative stress and heavy metals in plants // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. — 2018. — Vol. 245. — P. 129–156. — DOI 10.1007/398_2017_7

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ВЫПОЛНЕНИЕ НИР В РАМКАХ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

Инв. № 26-14.061/В /№11.55-Д-1.1-4823/2022 /08.2022

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по экономики и инновациям

РХТУ им. Д. И. Менделеева, д.т.н.

_____ Сахаров Д.А.

«___» июля 2022 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Выполнение опытно-конструкторских разработок и технологического регламента обезвреживания загрязненных грунтов в рамках проектирования ликвидации накопленного вреда окружающей среде на территории городского округа г. Усолье - Сибирское Иркутской области

(промежуточный)

этап первый

(договор № 11.55-Д-1.1-4823/2022 от «22» июня 2022 г.)

Руководитель темы

д.т.н., проф. кафедры «Зеленой химии и устойчивого развития» _____ А.С. Макарова

(Подпись, дата)

Москва 2022

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы д.т.н., проф. кафедры «Зеленой химии и устойчивого развития»	подпись, дата	А.С. Макарова
Исполнители темы		
Ассистент кафедры «Зеленой химии и устойчивого развития»	подпись, дата	К.В. Пищаева
Ассистент кафедры «Зеленой химии и устойчивого развития»	подпись, дата	А.Н. Федосеев
Нормоконтролер, к.б.н., с.н.с.	подпись, дата	Г.С. Ищенко

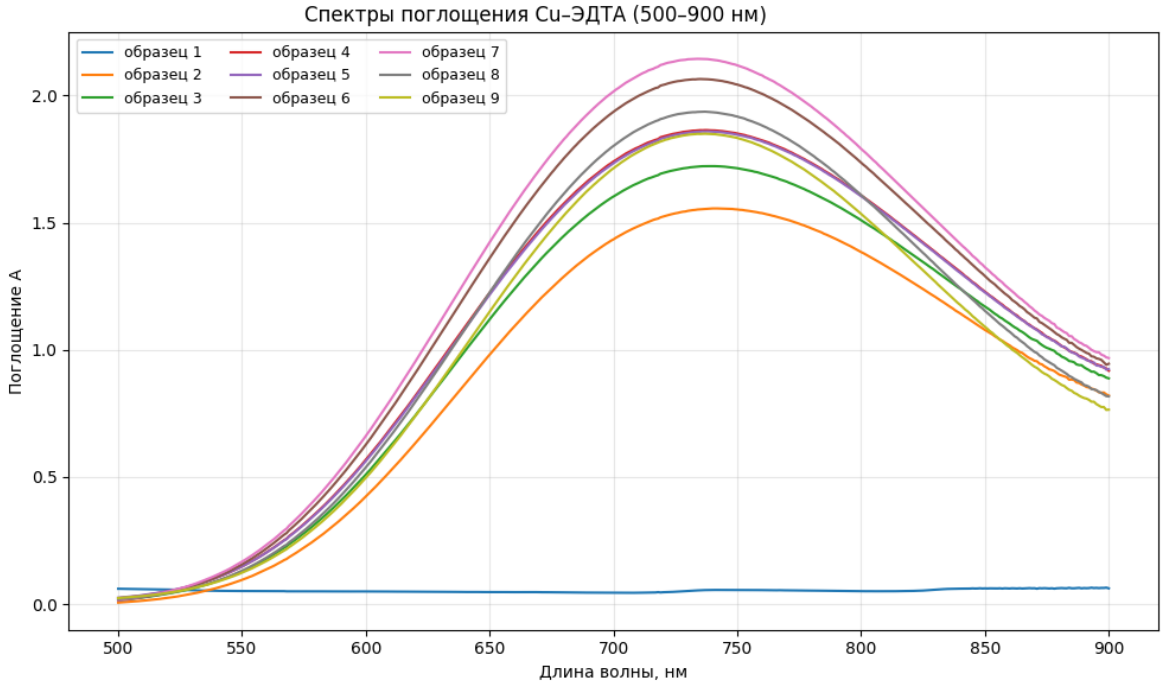
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИНДУЦИРУЮЩЕЙ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ

Таблица 1.1. – Технико-экономическое обоснование индуцирующей фиторемдиации

Наименование	**Стоимость**
Закупка нейтрализованного торфа	
Расход торфа на 1 м², л	7
Общий расход торфа, л	70 000
Цена торфа, руб/250 л	1 140
Итого стоимость торфа, руб. (производство «Дар Эко»)	**319 200**
Закупка семян Горчицы сарептской	
Расход семян на 1 м², г	2
Общий расход семян, г	20 000
Цена семян, 1 кг	220
Итого стоимость Горчицы сарептской, руб. (производство «Гавриш»)	**4 400**
Закупка препарата «Корневин»	
Расход раствора «Корневина» на 1 м², г	5
Общий расход «Корневина», г	50 000
Цена «Корневина», руб./ 10 г	34
Итого стоимость препарата «Корневин», руб./полив	170 000
Итого стоимость препарата «Корневин», руб. (производство «АГРОСИНТЕЗ») 3 повторности	**510 000**
Закупка препарата «Завязь»	
Расход раствора препарата «Завязи» 1 м², г	0,025
Общий расход препарата «Завязь», г	250
Цена препарата «Завязь», руб./ 2 г	39
Итого стоимость препарата «Завязь», руб./опрыскивание	4 875
Итого стоимость препарата «Завязь», руб. (производство «Ортон») 3 повторности	**14 625**
Закупка монокалий фосфата	
Расход раствора монокалий фосфата 1 га, л	400
Общий расход монокалийфосфата, кг	1
Цена монокалийфосфата, руб./ 1 кг	400
Итого стоимость препарата «Корневин», руб./полив	400
Итого стоимость препарата «Завязь», руб. (производство «Буйские удобрения») 3 повторности	**1 200**
Итого, руб.	**849 425**

Наименование	Техника	Стоимость руб./сут
1. Зяблевая вспашка на глубину 30 см	ДТ-75М	11000
2. Погрузка нейтрализованного торфа	МТЗ-82	8000
3. Транспортировка и внесение торфа	МТЗ-82	15 000
4. Запашка торфа	ДТ-75М	11000
5. Подвоз минеральных удобрений	МТЗ-82	8000
6. Транспортировка и внесение удобрений	МТЗ-82	8000
7. Культивация с боронованием на глубину 10-12 см	ДТ-75М	11000
8. Транспортировка воды 50л\га до 5 км	АЦА-385-53А	2000
9. Погрузка семян	Эскаватор	16000
10. Подвоз семян до 5 км, загрузка в сеялки	КАМАЗ	11500
11. Посев	ДТ-75М	11000
12. Послевсходовое боронование в фазе 3-5 настоящих листьев	ДТ-75М	11000
13. Транспортировка воды на расстояние до 5 км	АЦА-385-53А	2000
14. 1-ый полив (внесение) стимулятором роста корней «Корневин» 50 $м^3$/га	ДТ-75М	11000
15. Приготовление и транспортировка растворов (50л/га) с заправкой опрыскивателя	МТЗ-82	8000
16. 1-ое опрыскивание растений стимулятором роста «Завязь»	МТЗ-82	8000
17. Транспортировка воды на расстояние до 5 км	АЦА-385-53А	2000
18. 2-ой полив (внесение) стимулятором роста корней «Корневин» 50 $м^3$/га	ДТ-75М	11000
19. Приготовление и транспортировка растворов (50 л/га) с заправкой опрыскивателя	МТЗ-82	8000
20. 2-ое опрыскивание растений стимулятором роста «Завязь»	МТЗ-82	8000
21. Транспортировка воды на расстояние до 5 км	АЦА-385-53А	2000
22. 3-й полив (внесение) стимулятором роста корней «Корневин» 50 $м^3$/га	ДТ-75М	11000
23. Приготовление и транспортировка растворов (50 л/га) с заправкой опрыскивателя	МТЗ-82	8000
24. 3-е опрыскивание растений стимулятором роста «Завязь»	МТЗ-82	8000
25. Транспортировка воды на расстояние до 5 км	АЦА-385-53А	2000
26. 5-ти кратный полив (ежедневный) монокалийфосфат	ДТ-75М	11000
27. Укос биомассы	МТЗ-82	8000
28. Транспортировка биомассы до 5 км	МТЗ-82	8000
Итого, руб.		**239 500**

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ CuK_2EDTA МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ



В рамках работы автором, для подтверждения получения состава синтезированного комплекса CuK_2EDTA был проведен анализ методом ИК-спектроскопии. В области 500–900 нм у всех образцов наблюдается широкая асимметричная полоса поглощения с максимумом в районе 720–740 нм — это соответствует d–d переходу иона Cu^{2+} в октаэдрическом (или тетрагонально искажённом) лигандном поле комплекса $[Cu(EDTA)]^{2-}$. Поглощение исходного раствора ЭДТА (образец 1) в этой области практически нулевое и не зависит от длины волны.

По мере титрования щёлочью (образцы 2 → 9) видна двоякая тенденция. Во-первых, интенсивность полосы закономерно растёт: если до добавления KOH (образец 2) максимум поглощения составлял ≈ 1,55, то после последних порций он выходит на плато ≈ 1,9–2,1. Во-вторых, максимум полосы смещается в коротковолновую сторону — от ≈ 740 нм в образце 2 до ≈ 720–725 нм в образцах 7–9, то есть наблюдается гипсохромный сдвиг. Такой сдвиг соответствует увеличению энергии расщепления Δ (разности между d-орбиталями) в поле лигандов, что

качественно согласуется с ростом pH: при подщелачивании происходит дополнительная депротонизация координационной сферы и/или частичное замещение координированной воды на гидроксид-ион, что усиливает поле и сдвигает d–d переход в коротковолновую область. Рост интенсивности при этом отражает как увеличение доли поглощающей формы комплекса, так и небольшое изменение молярного коэффициента экстинкции при перестройке координационного окружения. Кривые после 5–7-й порции KOH практически накладываются друг на друга, что указывает на выход системы на насыщение — по-видимому, дальнейшие добавления щёлочи уже не меняют состояние комплекса Cu–ЭДТА в заметной степени.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА ТОКСИЧНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ

Таблица 4.1 - Характеристика индивидуальной токсичности органических добавок, использованных в работе

Вещество	Показатель	Значение	Источник
K_2ОЭДФ по ОЭДФ	Рыбы, 96-ч LC50	195 – 2180 мг/л	[192]
	Дафния, 48-ч EC50	527 мг/л	
	Дафния, 28-сут NOEC	6,75 мг/л	
	Дождевые черви, NOEC	>1000 мг/кг почвы	
	log Kow	−3,5	
	Овес посевной, 14-сут EC50	>960 мг/кг сухой массы почвы	
Трилон Б по ЭДТА	Рыбы, 96-ч LC50	430 мг/л	[194]
	Дафния 48-ч LC50	100 мг/л	
MEDBA по моноэтаноламину	Рыбы, 96-ч LC50	349 мг/л	[197]
	Дафния 48-ч LC50	65 мг/л	
	log Kow	−3,5	
Индолилмасляная кислота	Рыбы,LC50	> 90,5 мг/л	[199]
	Водоросли, 96-ч EC50	182,228 мг/л	

Вещество	Показатель	Значение	Источник
Гиббереллиновая кислота	Дафния, 48-ч EC50	488 мг/л	[200, 201]
	Дафния, 48-ч NOEL	360 мг/л	
Na(Fe-EDDHA)) по Fe-EDDHA	Рыбы,LC50	> 120 мг/л	[202]
	Водоросли, 72-ч EC50	> 294 мг/л	
	log Kow	−4,2	

В настоящее время отсутствуют данные, позволяющие сделать вывод о том, что EDTA и его соли имеют общий механизм токсического действия с какими-либо другими веществами. EDTA и его соли не образуют токсичных метаболитов, характерных для других веществ [194]. Моноэтаноламин по серии тестов ОЭСР биоразложения превышает 90%. Вещество полностью подвергается биодеградации, не накапливается в окружающей среде и не может быть источником долгосрочного загрязнения субстрата [197]. В исследовании [198] хелат Fe-EDDHA поглощается растениями и распределяется в листьях, а оставшаяся часть в почве сорбируется и взаимодействует с минеральной фазой. В рамках токсикологической оценки для ОЭДФ приведены данные: LC50 для дождевых червей >1000 мг/кг почвы, NOEC для овса посевного — 960 мг/кг почвы [192]. Предложенные автором концентрации внесения K_2ОЭДФ составляют около 100-150 мг/кг субстрата. Для K_2ОЭДФ концентрация в субстрате не достигает уровней, при которых зарегистрированы экотоксикологические эффекты.

Индолилмасляная и гиббериллиновая кислоты являются природными фитогормонами. которые быстро разлагаются и не являются персистентными ксенобиотиками [199-201]. При использованных в работе концентрациях и с учётом дальнейшей трансформации риск остаточного загрязнения почв или ростовых субстратов оценивается как низкий.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАСТЕНИЙ ПРИ ТЕСТИРОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ K_2ОЭДФ

Таблица 5.1 - Средняя масса растения при разных концентрациях K_2ОЭДФ

Концентрация, ммоль/л	Общая масса на растение, мг	Масса побегов на растение, мг	Масса корней на растение, мг
Контроль	5,95 ± 0,43	5,77 ± 0,44	0,184 ± 0,033
1	5,28 ± 0,73	5,09 ± 0,71	0,185 ± 0,050
5	5,51 ± 1,63	5,41 ± 1,63	0,100 ± 0,006
10	6,56 ± 1,16	6,40 ± 1,26	0,157 ± 0,122

Таблица 5.2 - Рост побегов растений при добавлении K_2ОЭДФ

Концентрация, ммоль/л	Рост побегов на 30-й день, см
Контроль	7,2
1	7,8
5	8,0
10	7,3