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

1.5.15. Экология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на базе кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Научный руководитель: **Макарова Анна Сергеевна,**
доктор технических наук, профессор кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Официальные оппоненты: **Сафонов Алексей Владимирович,**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН)

Недбаев Иван Сергеевич,
кандидат географических наук, доцент кафедры геоэкологии, доцент кафедры нефтегазового дела Института наук о Земле федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ «МИСИС»)

Защита состоится 22 декабря 2026 г. в 15.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций РХТУ.1.5.01, созданного на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, по адресу: 125047 Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, Конференц-зал (аудитория 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте:
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «_____» ноября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.1.5.01
кандидат технических наук, доцент Я. П. Молчанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 работы является оптимизация фиторемедиационных технологий для ликвидации загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами.

Задачи работы:

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.

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).

Соответствие паспорту специальности. Работа соответствует следующему пункту паспорта научной специальности 1.5.15. «Экология» (технические науки):

– п. 7 «Эколого-методические основы систем сохранения природных экосистем, системы защиты биотопов от деградации и загрязнения поллютантами».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационного исследования. Проведен анализ эффективности фиторемедиационных технологий для ликвидации последствий загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, включая меры по защите и сохранению биотопов. Рассмотрены преимущества индуцирующей фиторемедиации. Приведен анализ применяемых растений и хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок, выделены их преимущества и недостатки. На основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана разработанная методика оптимизации фиторемедиационных технологий в лабораторных условиях, в том числе на моделируемых почвах и водах. Методика направлена на подбор наиболее перспективных хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок и растений для загрязненной почвы, и воды.

Методика оптимизации фиторемедиационных технологий для очистки почв состоит из четырех этапов (Рисунок 1).

Первый этап – создание модельной среды. В чистый почвогрунт добавляют соединения поллютантов в нужной концентрации. Для лучшей гомогенизации внесенных загрязнителей в методике предусмотрено перемешивание, длительное высушивание и измельчение.

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

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

Четвертый этап – пробоподготовка и анализ образцов растений. Пробоподготовка растений проводится в соответствии с Методическими указаниями по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (ЦИНАО, 1992 г.). 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.

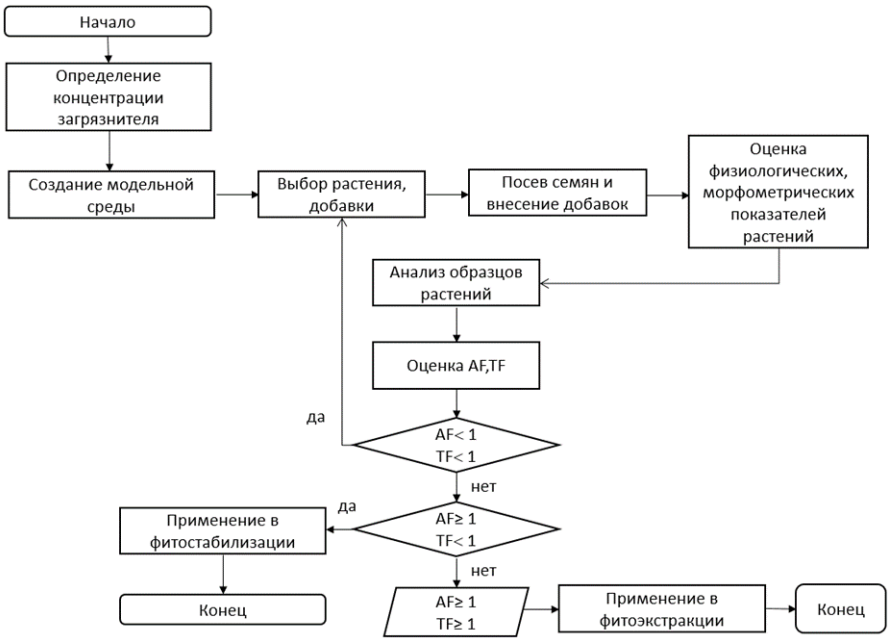


Рисунок 1 – Блок-схема методики оптимизации фиторемедиационных технологий на искусственно загрязненной почве

Методика оптимизации фиторемедиационных технологий для водных объектов с использованием эксперимента в лабораторных условиях представлена на рисунке 2.

Первый этап состоит из искусственного загрязнения водного объекта путем внесения поллютантов заданной концентрации.

Второй этап – посадка растений, применение углеродного волокна различной массы и нанесение хелатирующих добавок на него.

Третий этап заключается в оценке физиологических (наличие налета на листовых пластинах, тургор, визуальная оценка) показателей.

Четвертый этап – пробоподготовка и анализ проб образцов растений и воды. Пробоподготовка растений проводится в соответствии с Методическими указаниями по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (ЦИНАО, 1992 г.). 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.

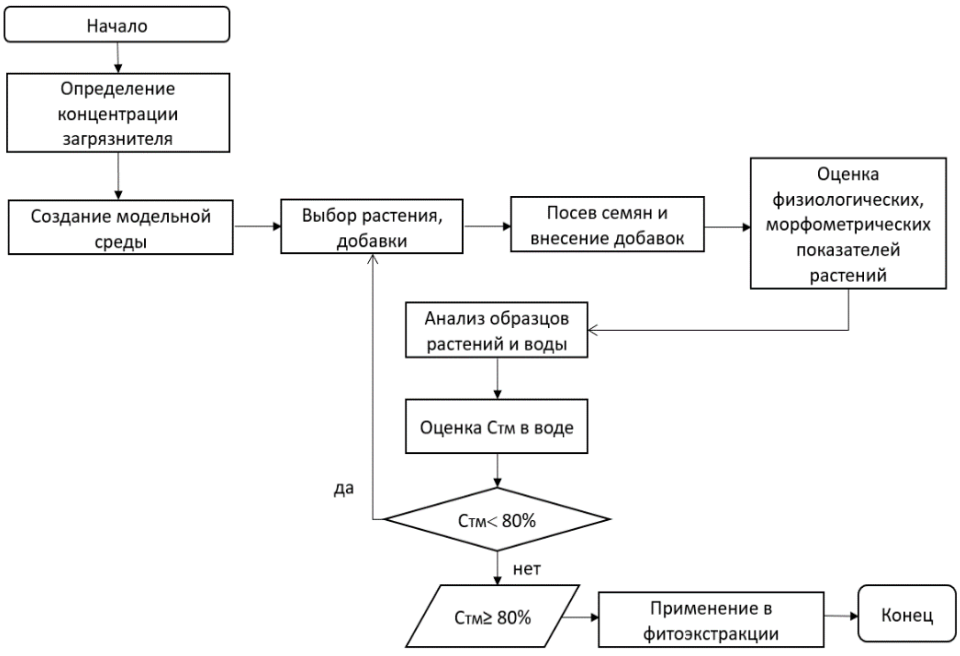


Рисунок 2 – Блок-схема методики оптимизации фиторемедиационных технологий в искусственно загрязненной воде

В работе автором предложен ряд перспективных добавок; для каждой указаны способ внесения, концентрация и рекомендации по приготовлению рабочего раствора

(Таблица 1). Перечисленные выше параметры зависят от типа добавки, типа поллютанта, применяемого растения.

В рамках работы предложено использование оригинальных комбинаций хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок. Впервые применены: моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA), дикалиевая соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты (K_2ОЭДФ), хелат железа-соли этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кислоты (Na(FeEDDHA)). Перечисленные выше параметры зависят от типа добавки, типа поллютанта, применяемого растения.

Моноэтаноламинная соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (MEDBA) получена в результате использования амидинотиоуксусной кислоты и иминотиазолидона в качестве исходных веществ. В реакции нуклеофильного замещения хлор взаимодействует с дихлорэтаном в щелочной среде с выделением целевого продукта при подкислении реакционной смеси минеральной кислотой (например, соляной кислотой). Однако, 2,2'-(этилендитио)диуксусная кислота практически нерастворима в воде, поэтому было принято решение перевести ее в растворимую форму – моноэтанаоламинную соль дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты (Рисунок 3).

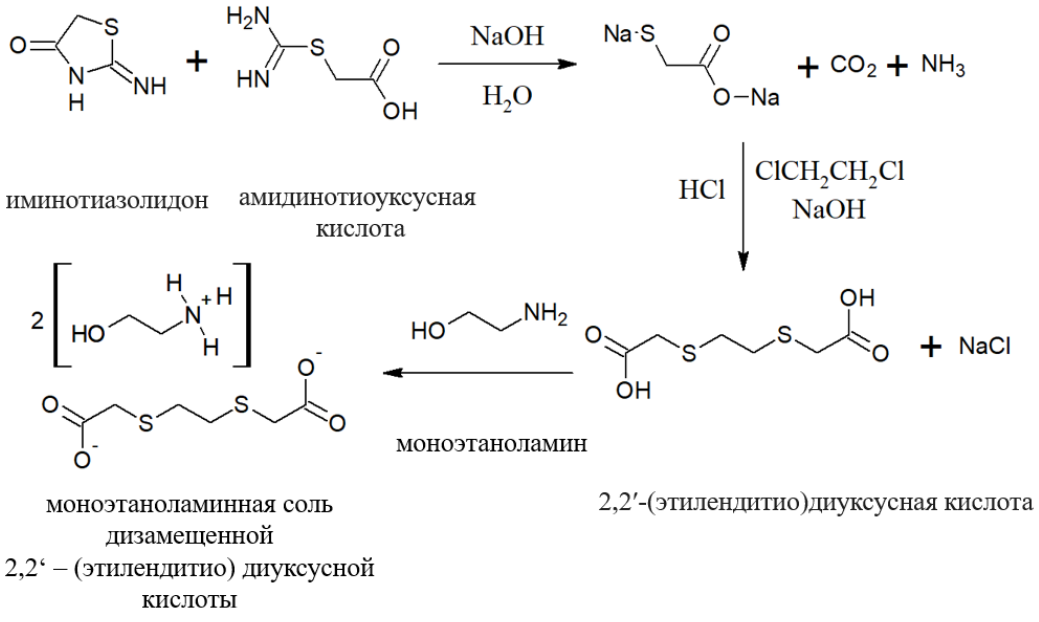


Рисунок 3 – Реакция получения моноэтаноламинной соли дизамещенной 2,2'-(этилендитио)диуксусной кислоты

Таблица 1 – 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	Индолилмасляная 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

В данной работе также предложено использовать для оптимизации фиторемедиационных технологий концентрат микроэлементов с содержанием синтезированных хелатов CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA (Рисунок 4).

При синтезе хелатов использовали методики, описанные в международных патентах US4322361A, CN1426998A. Получение хелатов CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA проводили в собранной установке для проведения синтеза. Установка состоит из реакционной колбы с дистиллированной водой, магнитной мешалки, термометра и обратного холодильника с водяным охлаждением. Рассчитанные количества трилона Б и солей металлов – сульфатов марганца, меди, цинка добавляли в колбу. Соль металла, например, сульфат марганца, растворяли в воде. Полученную суспензию постепенно нагревали до 95 °С в течение двух часов при pH 7.

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

Для регулирования уровня pH добавляли KOH. Затем реакционную колбу охлаждали. Продуктом данного синтеза, например, является MnK_2EDTA.

В ходе данного синтеза полученный комплекс с этилендиаминтетрауксусной кислотой добавляли в концентрат с содержанием микроэлементов.

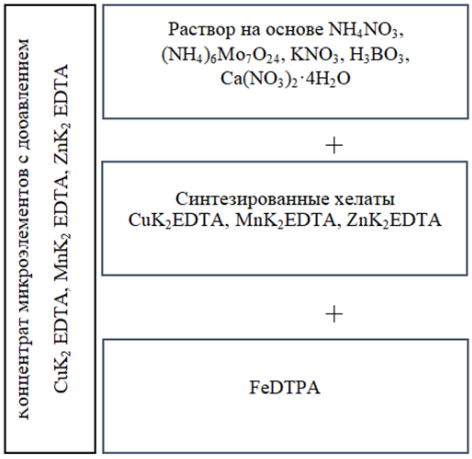


Рисунок 4 – Концентрат микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA

В третьей главе представлены результаты оптимизации фиторемедиационных технологий в зависимости от:

- типа и уровня загрязнения окружающей среды (почв и водных объектов) тяжелыми металлами,

- вида применяемых растений,

- химического состава комплекса добавок.

Тип и расположение биотопа влияют на выбор применяемых растений, а растения и уровень загрязнения влияют на тип хелатирующих, росторегулирующих, функциональных добавок.

Апробация разработанной методики оптимизации фиторемедиационных технологий проводилась на территории, планируемой под лесопарк (ранее занимаемой полигоном ТКО «Левобережный»), которая может рассматриваться как биотоп с повышенным уровнем загрязнения тяжелыми металлами, причем необходимо отметить, что подобные загрязнения характерны и для других территорий Московского региона, на которых ранее располагались полигоны и/или свалки. Загрязнение рассматриваемой в работе территории опасно, поскольку влияет на биотоп - Долгопрудненский лесопарк, граничащий с рассматриваемой территорией.

При приготовлении модельных загрязнённых почв использовали результаты анализа почв бывшего полигона ТКО «Левобережный» (Таблица 2).

Таблица 1 – 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. превышение ПДК**
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	
Цинк	23	50	37	48	33	27	51	2,2
Медь	3	20	9,9	21,7	13,2	15,9	18,9	7,2
Кобальт	5	8	5,7	3,9	5,7	5,2	14,2	2,8
Хром	6	100	15,7	24,4	13,1	23,5	59	9,8
Никель	4	40	10,2	9,9	5,7	12,6	28,5	7,1

Оптимизация фиторемедиационных технологий применительно к данному типу загрязнения проводилась через подбор индуцирующих, росторегулирующих и функциональных добавок, оказывающих положительное влияние на поглощение растениями тяжелых металлов. В качестве функциональных добавок для перечисленных в таблице 2 загрязнителей, выбраны экзогенные фитогормоны (в виде препарата «Почвовит»), гумат калия. Росторегулирующими добавками являлись индолил-3-масляная кислота (в виде препарата «Корневин») и соль гиббереллиновых кислот (в виде препарата «Завязь»), которые способствуют интенсификации роста зеленой массы растений и повышению устойчивости растений к загрязнению и другим стрессам. В качестве хелатирующих добавок в работе предложены K_2ОЭДФ и

NaFeEDDHA. Также в последующих экспериментах использовался сорбент – диатомитовый порошок.

В результате проведенных в ходе выполнения работы экспериментов было выявлено:

- положительное действие экзогенных фитогормонов на аккумуляцию цинка, меди, никеля у горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*), овса ярового (*лат. Avena sativa*), редьки масличной (*лат. Raphanus sativus*).

- значимое увеличение поглощенного количества металлов: меди, никеля и цинка на 36%, 20% и 32% соответственно, а также увеличение суммарного накопления всех катионов металлов на 32% при внесении K_2ОЭДФ в концентрации 10 ммоль/л (тестировались и другие концентрации). При данной концентрации K_2ОЭДФ также наблюдалось и максимальное увеличение транслокации (TF) меди и никеля в наземную часть растений. $TF_{меди}$ повысился на 25%, а $TF_{никеля}$ на 80%.

- при использовании K_2ОЭДФ в концентрации 10 ммоль/л в сочетании с экзогенными гормонами, сорбентами и NaFeEDDHA концентрация меди в побегах увеличивается на 34%; при этом если снизить концентрацию K_2ОЭДФ до 5 ммоль/л, то концентрация меди в побегах увеличивается лишь на 24%;

- при использовании фиторемедиационных технологий для очистки почв от хрома добавление K_2ОЭДФ в концентрации 10 ммоль/л с одновременным применением диатомита приводит к увеличению содержания хрома в растениях до 86%.

- применение диатомитового порошка увеличило содержание никеля в корнях растений до 72%, однако добавление гумата калия снижает интенсивность поглощения никеля до 26%;

- на поглощение кобальта побегами растений действие добавок положительного эффекта не оказало;

- при загрязнении почв цинком оптимальным вариантом оказалось сочетание K_2ОЭДФ в концентрации 5 ммоль/л и диатомитового порошка. В этом случае содержание цинка в корнях превысило соответствующее значение в контрольном варианте на 5%.

Также необходимо отметить, что статистически значимых различий между образцами, предложенных автором, новых хелатирующих добавок 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.

Установлено, что горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) выступила надежным аккумулятором для фитоэкстракции таких металлов, как медь, никель, цинк, кобальт, хром. В целом выявлен взаимоусиливающий эффект комбинации K_2ОЭДФ с хелатом железа и дополнительными функциональными добавками: экзогенными фитогормонами и адсорбента.

Отдельно в данной работе проводили эксперименты по оптимизации фиторемедиационных технологий 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 выбрасываются с другими коммунальными отходами и не утилизируются на специальных предприятиях. Также источниками поступления ртути в почву, грунтовые воды являются химические предприятия, производящие хлор-щелочную продукцию, горнодобывающие предприятия цветной металлургии.

Для оптимизации фиторемедиационных технологий для почв с содержанием ртути в концентрациях 5 и 10 ПДК протестированы следующие хелатирующие добавки: MEDBA, тиосульфат натрия, K_2ОЭДФ, трилон Б, Na(FeEDDHA); росторегулирующие добавки: индолил-3-масляная кислота и соль гиббереллиновых кислот. В качестве растения для такого типа загрязнений предложено использовать клевер ползучий белый (*лат. Trifolium repens*).

Результаты показали, что обработка растений росторегулирующими добавками и Na(FeEDDHA) положительно влияла не только на рост и развитие, но и на степень поглощения ртути.

Наименьший коэффициент аккумуляции ртути был зафиксирован при применении K_2ОЭДФ. Положительный эффект наблюдался у MEDBA по сравнению с тиосульфатом натрия и K_2ОЭДФ (AF составил 3,65 и 6,38 для почвы с 5 ПДК и 10 ПДК

ртути соответственно). Однако выбранные концентрации MEDBA были высокими, что оказывало выраженное угнетающее действие на рост и развитие растений.

В дальнейшем для оптимизации фиторемедиационных технологий для данного типа загрязнений был проведен эксперимент с кресс-салатом (*лат. Lepidium sativum*) и клевером ползучим белым (*лат. Trifolium repens*) на модельных почвах с содержанием ртути на уровне 5 и 10 ПДК. В данном исследовании протестированы MEDBA в различных концентрациях (1, 5, 10 ммоль/л), тиосульфат натрия, Na(FeEDDHA) и росторегулирующие добавки.

Зафиксировано, что при применении MEDBA в концентрациях 5 ммоль/л и 1 ммоль/л, увеличилась биомасса растений, поглощение ртути корнями возросло на 55% и 82,5% соответственно, а общее количество фитоэкстрагируемой ртути - на 58,3% и 69,6% соответственно.

Добавление MEDBA в любой концентрации повышало скорость абсорбции ртути, особенно для максимальной применяемой дозы 10 ммоль/л, при которой коэффициент биоаккумуляции увеличивался в 1,84 раза по сравнению с фитоэкстракцией без хелатирующих добавок. Наибольшее значение коэффициента транслокации 0,19 было достигнуто при максимальной концентрации MEDBA, что превышало значение коэффициента транслокации контрольного образца в 1,46 раз. Примечательно, что в результате сочетания MEDBA с росторегулирующими добавками и хелатом железа, как и в случае роста и развития растений, происходит снижение поглощения и общего накопления ртути по сравнению с показателями, которые связаны с применением только MEDBA. Концентрация ртути снизилась на 19,5% в побегах и на 14,7% в корнях, накопление ртути в побегах снизилось на 36%, в корнях - на 4%.

Сочетание химических добавок с комплексом росторегулирующих добавок приводило к синергическому эффекту в сочетании с тиосульфатом, но ингибировало действие MEDBA.

Для очистки загрязненных тяжелыми металлами (цинк, никель, медь) водных объектов было предложено использовать эйхорнии (*лат. Eichhornia*) совместно с углеродным волокном различной массы (1,6 г и 3,2 г) и хелатирующими добавками –

трилоном Б и K_2ОЭДФ. В Таблице 3 приведены добавки, которые впервые предложено применять на углеродном волокне.

Таблица 3 - Применяемые хелатирующие добавки для водных объектов

Добавки	Хелатирующие	**Наименование**	**Приготовление рабочего раствора**	**Способ добавления**	**День обработки**
		Трилон Б ГОСТ 10652-73	12,06 г растворяют в 600 мл дистиллированной воды	Наносят на углеродные волокна	За 2-4 недели до начала эксперимента
		K_2ОЭДФ НИЦ «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА)	20 мл K_2ОЭДФ разбавляют в 500 мл дистиллированной воды	Наносят на углеродные волокна	За 2-4 недели до начала эксперимента

Результаты эксперимента показали, что использование углеродного волокна в качестве «искусственных корней» способствует сорбции тяжелых металлов из сточных вод, что позволяет использовать их в процессе фиторемедиации. Комбинация углеродных волокон массой 3,2 г и трилона Б без промывки водопроводной водой оказалась эффективной по отношению к меди и цинку (эффективность поглощения составила более 90%), но не к никелю.

Для оптимизации фиторемедиационных технологий с учётом мер по защите и сохранению биотопов автором были подобраны комбинации растений с комплексом химических добавок (Рисунки 5,6).

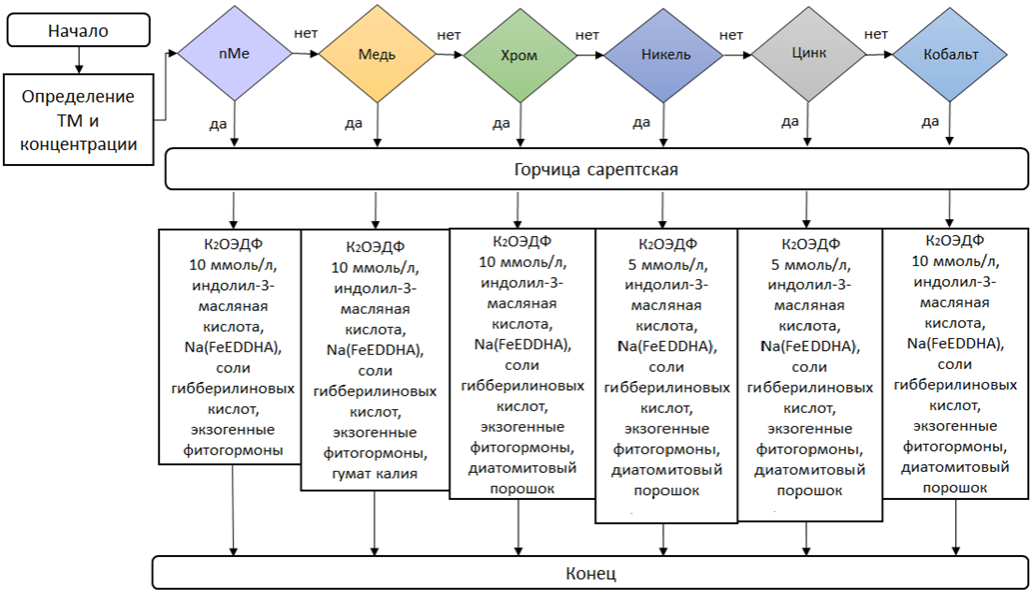


Рисунок 5 – Блок-схема оптимизации фиторемедиации при полиметаллическом загрязнении

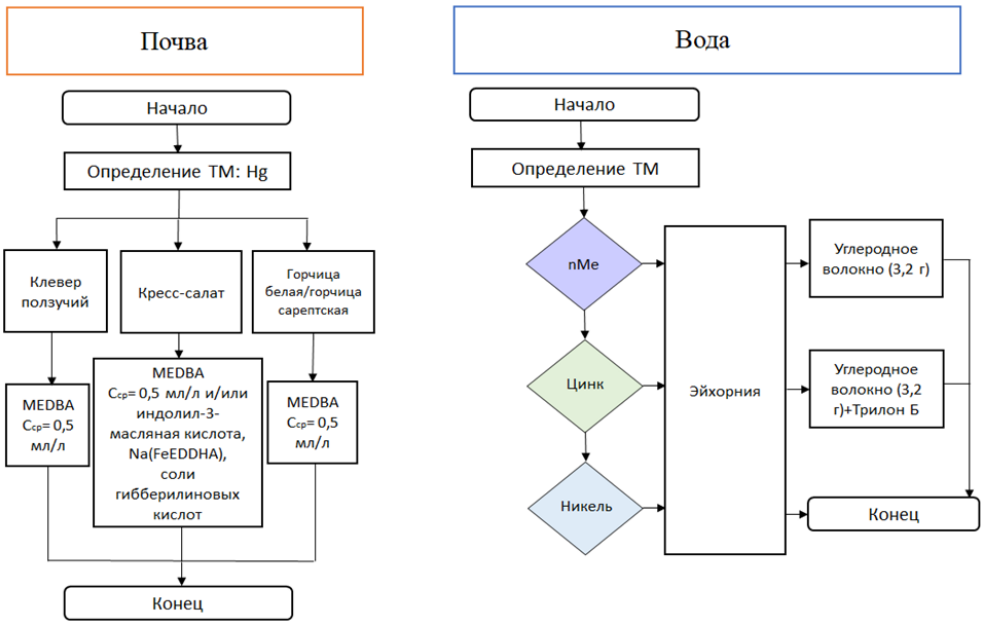


Рисунок 6 – Блок-схема оптимизации фиторемедиации при ртутном загрязнении почвы и полиметаллическом загрязнении водной среды

Четвертая глава посвящена оптимизации фиторемедиационных технологий для очистки почв с территории бывшего предприятия ООО «Усольехимпром». Предложенные автором решения по оптимизации фиторемедиационных технологий были в первую очередь направлены на защиту и сохранение биотопов от загрязнения поллютантами и отличаются тем, что при биологической обработке нарушения почвенного покрова минимальны, что позволяет сохранить ключевые биотопы.

Оптимизация фиторемедиационных технологий осуществлялась на почвах с территории Усольского лесничества Среднесибирского подтаежно-лесостепного района. К биотопам данного района относятся заболоченные участки леса в бессточных понижениях, участки леса на окраинах болот, в.т.ч. участки местообитания видов, занесенных в Красные книги Российской Федерации и Иркутской области и т.д.

В данной работе исследования проводились на почвах с территории бывшего предприятия ООО «Усольехимпром». По результатам анализа проб почв около цеха ртутного электролиза выявлено превышение ПДК ртути в 100 раз. В работе для оптимизации фиторемедиационных технологий впервые предложено использовать MEDBA для повышения поглощения ртути растениями, тиосульфат натрия, трилон Б. В качестве растения-аккумулятора выбрана горчица белая (*лат. Sinapis alba*).

Результаты исследования показали, что 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.

Тиосульфат натрия и MEDBA продемонстрировали хорошую скорость накопления ртути в надземных частях растений и благоприятный эффект на рост и развитие горчицы белой (*лат. Sinapis alba*).

Далее исследования по оптимизации фиторемедиационных технологий проводили для почв около шламонакопителя бывшего предприятия ООО «Усольехимпром», где содержание кадмия превышало уровень ПДК в 5 раз, а мышьяка - в 77 раз. Из растений выбраны горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*), мискантус (*лат. Miscanthus*) и страусник обыкновенный (*лат. Matteuccia struthiopteris*). В качестве добавок предложено использовать монокалийфосфат совместно с индолил-3-масляной кислотой и солью гиббереллиновых кислот.

Результаты исследований показали, что у горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*), с применением добавок по отношению к мышьяку, коэффициент аккумуляции составил 0,3, без добавок – 0,4, коэффициент транслокации с применением добавок и без составил 0,3. Однако применение росторегулирующих добавок положительно повлияло на физиологические параметры растения.

Страусник обыкновенный (*лат. Matteuccia struthiopteris*) и мискантус (*лат. Miscanthus*) продемонстрировали низкую способность аккумуляции мышьяка – 0,002 и 0,001 соответственно.

Горчица сарептская (*лат. Brassica juncea*) совместно с добавками продемонстрировала способность выдерживать предельно высокие концентрации мышьяка.

На почвах территории ООО «Усольехимпром», содержание кадмия превышало ПДК в 39 раз, в качестве растения использовали горчицу сарептскую (*лат. Brassica juncea*) совместно с концентратом микроэлементов с добавлением CuK_2EDTA, MnK_2EDTA, ZnK_2EDTA. Применение концентрата оказало положительный эффект на морфометрические показатели горчицы сарептской (*лат. Brassica juncea*) (рост выше на 15% по сравнению с контрольным образцом).

Результаты исследований на почвах с высоким уровнем загрязнения демонстрируют ограниченность технологии. При превышении ПДК более чем в 30 раз

наблюдались низкие показатели аккумуляции и транслокации тяжелых металлов. Применение фиторемедиации при данных условиях является неэффективным и экономически нерентабельным. Эта технология широко применима на большой площади со слабым или умеренным уровнем загрязнения тяжелыми металлами (превышение до 20 ПДК), где очистка данной территории с использованием физических и/или химических методов может быть экономически невыгодной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы следующие **выводы:**

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 K_2ОЭДФ (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.

Перспективным направлением дальнейших исследований является оптимизация фиторемедиационных технологий для очистки почв и водоемов биотопов от загрязнения тяжелыми металлами с использованием комбинаций хелатирующих, росторегулирующих и функциональных добавок.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах

1. Makarova A. S., Nikulina E. A., Tsirulnikova N. V., Avdeenkova T. S., **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. – Vol. 28, № 5. – P. 3037–3048. – DOI 10.1016/j.sjbs.2021.02.045 **(Scopus).**

2. Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., **Pishchaeva K.** The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of Trifolium repens L.: The role of K_2HEDP

and plant growth regulators alone and in combination // Sustainability. – 2021. – Vol. 13, № 5. – P. 2432. – DOI 10.3390/su13052432 **(Scopus).**

3. 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. – Vol. 663, № 1. – P. 012041. – DOI 10.1088/1755-1315/663/1/012041 **(Scopus).**

4. Makarova A.S., Chelnokov V., Matasov A., Nikulina E.A., Golenko M.G., **Pishchaeva K.V.**, Romanova R.A., Fedoseev A.N. Comparative evaluation of the efficiency of enhancing phytoextraction with heavy metals in Phaseolus vulgaris, Pisum sativum, Sinapis alba using a disubstituted potassium salt of oxyethylene diphysphonic acid // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 866. – P. 012008. – DOI 10.1088/1755-1315/866/1/012008 **(Scopus).**

5. Makarova A., Nikulina E., Tsirulnikova N., **Pishchaeva K.**, Fedoseev A. Effect of monoethanolamine salt-containing dicarboxylic acid and plant growth regulators on the absorption and accumulation of mercury // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2022. – Vol. 29, № 5. – P. 3448–3455. – DOI 10.1016/j.sjbs.2022.02.035 **(Scopus).**

6. 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. – Vol. 10. – P. 100549. – DOI 10.1016/j.clet.2022.100549 **(Scopus).**

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

Публикации в прочих изданиях:

1. Никулина, Е. А., Макарова, А. С., Мешалкин, В. П., Челноков, В. В., Матасов, А. В., Пищаева, К. В., Гарабаджиу, А. В. Оценка эффективности использования K2HEDP для рекультивации земель на территориях бывших полигонов твердых коммунальных отходов. Российский химический журнал 66, 3 (2022), 79–87.

2. Лапин И.И., Пичугов Р.Д., Петров М.М., **Пищаева К.В.,** Елхимов М.А., Пономарева Е.А. Исследование состава зол сжигания в качестве потенциального сырья для производства соединений // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 2(251). – С. 34-353.

В материалах тезисов докладов:

1. Makarova A. S., Golenko M. G., **Pishchaeva K. V.** Comparative assessment of the effectiveness of enhancing phytoextraction with heavy metals by creeping clover (Latin Trifolium repens L.) by introducing various drugs that stimulate plant growth and development // Sustainable And Efficient Use Of Energy, Water And Natural Resources (SEWAN – 2021): III международная научная конференция SEWAN – 2021: сборник трудов, Санкт-Петербург, 19 – 24 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», 2021. – 369 с. – ISBN 978-5-7577-0647-4. – С. 150–151.

2. Кушу А. Ю. Исследование индуцированной фитоэкстракции ртути из почв растением Sinapis alba / А.Ю. Кушу, **К.В. Пищаева,** А.С. Макарова // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021». – Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, ООО Универсальная типография «Альфа Принт», 2021. – С. 319–321.

3. Кушу А. Ю. Исследование эффективности фитоэкстракции ртути из почв растением Lepidium sativum / А.Ю. Кушу, **К.В. Пищаева,** А.С. Макарова // Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: сборник научных трудов по материалам 3-й Всероссийской научно-практической конференции. – Саратов: ООО «Амирит», 2021. – ISBN 978-5-00140-911-3. – 358 с. – С. 157–160.

4. **Пищаева К.В.** Использование биоремедиационных гибридных препаратов на основе микроэлементов и клеточных катализаторов для рекультивации, устойчивого развития растительности и восстановления плодородия почв / **К.В. Пищаева,** А.В.

Матасов // Китайско-российский конкурс инноваций и предпринимательства-2020, Юго-Западный регион: Материалы конференции-конкурса, Воронеж, 15 ноября – 05 декабря 2020 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – С. 72–76.

5. Кушу А. Ю. Возможность химического индуцирования процесса фитоэкстракции ртути из почв / А.Ю. Кушу, **К.В. Пищаева,** А.С. Макарова // Образование и наука для устойчивого развития: Материалы XIV Международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию со дня рождения профессора Г.А. Ягодина и 50-летию публикации доклада Римскому клубу «Пределы роста». В 2 частях, Москва, 26 – 28 апреля 2022 года. Часть 1. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2022. – С. 100–103.

6. **Пищаева, К. В.** Применение углеродных волокон с трилоном Б для очистки вод от тяжелых металлов / **К. В. Пищаева** // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 года. Том 3. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 286-289.

7. **Pishchaeva K. V.,** Makarova A. S., Muradyan S. A. Phytoextraction as a modern method of bioremediation of heavy metals in various environments // Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» (ГеОС-2022), 23 – 26 августа 2022 г., Москва, Россия. Сборник тезисов. – ISBN 978-5-60455-796-9. – С. 51.

8. Харитонов А.Э. Анализ производства и использования гидропонных растворов с применением микроэлементов в хелатирующей форме / А.Э. Харитонов, **К.В. Пищаева** // Образование и наука для устойчивого развития: XV Международная научно-практическая конференция, посвященная Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития, Москва, 18 – 21 апреля 2023 года. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2023. – С. 208–210.

9. Харитонов А.Э. Разработка гидропонных растворов с применением микроэлементов в хелатирующей форме / А.Э. Харитонов, С.А. Мурадян, **К.В. Пищаева** // II Лавёровские чтения. Арктика: актуальные проблемы и вызовы: Сборник

научных материалов Всероссийской конференции с международным участием, Архангельск, 13 – 17 ноября 2023 года. – Архангельск: ООО «Типография № 2», 2023. – С. 938–942.

10. Лебедева П. А. Разработка метода ликвидации мышьякового загрязнения на территории городского округа Усолье-Сибирское Иркутской области / П.А. Лебедева, 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. 119–122.

11. 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.

12. **Пищаева, К. В.** Использование фитоэкстракции при мышьяково-кадмиевом загрязнении почв / **К. В. Пищаева,** С. В. Цуранова, П. А. Лебедева // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов участников XIX Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 21–27 мая 2023 года / Санкт-Петербургский горный университет. Том 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2023. – С. 210-212.

Патенты и свидетельства:

1. Патент № 2808836 C1 Российская Федерация, МПК CO5D 9/02, A01G 31/00. Способ получения концентрата питательного состава для выращивания сельскохозяйственных культур в гидропонных системах: № 2023117463: заявл. 03.07.2023: опубл. 05.12.2023 / **К.В. Пищаева**, С.А. Мурадян, С.Л. Булеева, А.А. Сапрошина; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».