

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  $K_2$ HEDP ДЛЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗЕМЕЛЬ НА ТЕРРИТОРИЯХ БЫВШИХ ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

**Е.А. Никулина<sup>1</sup>, А.С. Макарова<sup>2</sup>, В.П. Мешалкин<sup>2,3</sup>, В.В. Челноков<sup>2</sup>,  
А.В. Матасов<sup>2</sup>, К.В. Пищаева<sup>2</sup>, А.В. Гарабаджиу<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт химических реактивов и особо чистых веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Лаборатория заказного органического синтеза, Богородский Вал, 3, Москва, Российская Федерация, 107076

E-mail: nikulina\_elena@mail.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: annmakarova@mail.ru, hurts.ivanova@yandex.ru, chelnokov.v.v@muctr.ru, matasov.a.v@muctr.ru

<sup>3</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр-т., 31, к. 4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: meshalkin.v.p@muctr.ru

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), пр. Московский, 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 198013

E-mail: vs1969r@mail.ru

*Тяжелые металлы, наряду с ксенобиотиками, составляют одну из основных групп опасных веществ. Для восстановления участков, загрязненных в результате размещения полигонов, используется метод фиторемедиации. Полиаминокарбоновые кислоты (ЭДТА, ДТРА, НТА, ЭДДС и др.) широко используются в качестве индукторов фитоэкстракции тяжелых металлов. В данном исследовании было предложено использовать в качестве фитоэкстрактора горчицу сарептскую (*Brassica juncea* L.) с использованием хелатирующего агента ( $K_2$ ОЭДФ) для очистки почвы от пяти тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Co, Cr). Дополнительные процедуры с хелатирующим агентом вместе с функциональными добавками (биопрепарат «Почвовит»/хелат железа/диатомит) во всех вариациях обеспечили повышенное накопление металлов в тканях растений. Взаимоусиливающий эффект от использования хелатирующего агента и дополнительные функциональные добавки привели к увеличению накопления растительной биомассы и поглощению катионов тяжелых металлов. В результате исследования были получены данные о степени влияния  $K_2$ ОЭДФ. Данный хелатирующий агент проявил широкую универсальность по отношению ко многим катионам металлов и повысил степень их одновременного поглощения растениями. Данный хелатирующий агент можно применять в дальнейшем в технологии фиторемедиации и использовании в задачах рекультивации свалок.*

**Ключевые слова:** фиторемедиация, тяжелые металлы, почва, хелатирующий агент

**Для цитирования:**

Никулина Е.А., Макарова А.С., Мешалкин В.П., Челноков В.В., Матасов А.В., Пищаева К.В., Гарабаджиу А.В. Оценка эффективности использования  $K_2$ HEDP для рекультивации земель на территориях бывших полигонов твердых коммунальных отходов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 79–87. DOI: 10.6060/rcj.2022663.11.

**For citation:**

Nikulina E.A., Makarova A.S., Meshalkin V.P., Chelnokov V.V., Matasov A.V., Pishchaeva K.V., Garabadgiu A.V. Evaluation of the effectiveness of using  $K_2$ HEDP for the reclamation of land and water bodies in the territories of former municipal solid waste landfills. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 79–87. DOI: 10.6060/rcj.2022663.11.

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF USING  $K_2$ HEDP FOR THE RECLAMATION OF LAND AND WATER BODIES IN THE TERRITORIES OF FORMER MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS

E.A. Nikulina<sup>1</sup>, A.S. Makarova<sup>2</sup>, V.P. Meshalkin<sup>2,3</sup>, V.V. Chelnokov<sup>2</sup>,  
A.V. Matasov<sup>2</sup>, K.V. Pishchaeva<sup>2</sup>, A.V. Garabadgiu<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Reagents and Highly Pure Substances, National Research Center «Kurchatov Institute», Bogorodsky Val, 3, Moscow, Russia, 107076

E-mail: nikulina\_elena@mail.ru

<sup>2</sup>D. Mendeleev University, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russia, 125047

E-mail: annmakarova@mail.ru, hurts.ivanova@yandex.ru, chelnokov.v.v@muctr.ru, matasov.a.v@muctr.ru

<sup>3</sup>Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences. A.N. Frumkina, Leninsky pr-t., 31, building 4, Moscow, Russia, 119071

E-mail: meshalkin.v.p@muctr.ru

<sup>4</sup>St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Moskovsky Ave., 26, St. Petersburg, Russia, 198013,

E-mail: vs1969r@mail.ru

*Heavy metals, along with xenobiotics, constitute one of the main groups of hazardous substances. To restore sites contaminated as a result of the placement of landfills, phytoremediation method is used. Polyaminocarboxylic acids (EDTA, DTPA, NTA, EDDS, etc.) are widely used as inducers of phytoextraction of heavy metals. In this study, it was proposed to use Sarepta mustard as a phytoextractor (Brassica juncea L.) using chelating agent ( $K_2$ HEDP). Additional procedures with a chelating agent along with functional additives («Pochvovit» / iron chelate / diatomite) in all variations provided increased accumulation of metals in plant tissues. The mutually reinforcing effect of chelating agent and additional functional additives has led to an increase in both accumulation of plant biomass and absorption of heavy metal cations. As a result studies, data were obtained on the degree of influence of  $K_2$ HEDP, which showed broad versatility with respect to many metal cations and activity in increasing the degree of their simultaneous absorption by plants. This chelating agent can be used in the future in phytoremediation technology and in landfill reclamation tasks.*

**Key words:** phytoremediation, heavy metals, soil, chelating agent

#### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на огромные успехи в области совершенствования технологий переработки твердых коммунальных отходов (ТКО) их большая часть захоранивается на полигонах [1]. Под полигоны по захоронению ТКО в РФ ежегодно отчуждается около 0,1 тыс. кв. км пригодных для использования земель, не считая площади территорий, загрязненных многочисленными несанкционированными свалками и накопителями промышленных отходов. Как следствие происходит заражение опасными экотоксикантами почвенного покрова и сопряженных природных сред – приземной атмосферы, поверхностных и грунтовых вод [2, 3].

Одну из основных групп наиболее опасных загрязнителей полигонов ТКО составляют тяжелые металлы [4].

Для устойчивого восстановления участков, загрязненных в результате размещения полигонов твердых коммунальных отходов применяют комплексный подход, объединяющий методы химической и нефтяной инженерии, сельского хозяйства, горнодобывающей отрасли [5]. Фиторемедиация основанная на использовании потенциала растений для обработки больших площадей с неоднородным пространственно-временным распределением загрязняющих веществ стала жизнеспособной технологией реабилитации нарушенных земель на территориях бывшего расположения свалок и полигонов [6–8]. Фитоэкстракция рассматривается как перспективный метод очистки почв и водоемов от загрязнений тяжелыми металлами без нарушения их биологической функциональности [9, 10]. Причем наиболее эффективной является ассистированная фитоэкстракция, где в качестве фактора интен-

сификации процесса поглощения тяжелых металлов применяются химические реагенты – хелаты, способствующие изменению химической среды почвы с образованием растворимых комплексонатов металлов [11–13]. С целью достижения ещё более значительного эффекта разрабатываются комбинированные системы ассистирования – сочетание хелатов, с одной стороны, и функциональных добавок, влияющих на физиологический потенциал растений-фитоэкстракторов с другой стороны. Такими функциональными добавками могут быть, например, экзогенные регуляторы роста растений (PGRs): гиббереллины, ауксины; вещества, повышающие устойчивость растений к стрессу и выход биомассы (гуматы и др.) [14–18]. Успех зависит от множества факторов: степени химического сродства комплексообразователя к целевому металлу, pH почвы, типа почвы, биологических особенностей растений-фитоэкстракторов [19].

Однако в случае полиметаллических загрязнений, которые как раз характерны для загрязненных территорий полигонов ТКО и свалок задача существенно усложняется. Также определенную сложность представляет и использование ассистированной фитоэкстракции в случае для ремедиации водоемов. В этом случае перед исследователями возникает инженерная задача обеспечения эффективного поступления применяемых добавок в растения и предотвращения их распределения по всему объему водоема.

В качестве индукторов фитоэкстракции тяжелых металлов наиболее широкое применение нашли полиаминокарбоновые кислоты и азотсодержащие комплексоны [20]. Они способны образовывать водорастворимые комплексы со многими тяжелыми металлами и усиливать поступление металлов в ткани растений. Однако, устойчивые комплексы на основе полиаминополикарбоновых кислот образуются в диапазоне значений pH «слабокислые – среднещелочные», при значениях pH среды ~ 9 и выше многие комплексы уже становятся неустойчивыми и распадаются. Вместе с тем исследования показали, что почвы и воды в реальных условиях на полигонах ТКО могут характеризоваться высокими значениями pH (>9). Кроме того, как отмечалось в работах многих авторов, азотсодержащие комплексоны проявляют ингибирующее действие на рост и развитие растений. Учитывая вышесказанное, представляет интерес изучение потенциала других химических соединений как индукторов поглощения тяжелых металлов растениями и возможность их комбинирования с различными функциональными добавками при рекультивации и восстановления почв полигонов ТКО от полиметаллических загрязнений.

Индущирующая способность фосфорорганических комплексонов практически не исследована, среди опубликованных данных присутствуют единичные сведения относительно их поведения. В работах [17, 18] сообщается о применении фосфорорганического комплексона из класса бисфосфонатов - двузамещенной калийной соли оксиэтилендифосфоновой кислоты ( $K_2$ HEDP) для фитоэкстракции полиметаллического загрязнения (Cu, Ni, Cd) и ртути самостоятельно и в комбинации с росторегулирующими добавками (ауксинами, гиббереллиновыми кислотами, хелата железа - соли этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кислоты ( $Na(FeEDDHA)$ ) с помощью клевера ползучего (*Trifolium repens L.*). Наблюдалось [17] проявление эффекта фитостабилизации и увеличения содержания металлов в корневой части растений. А при фитоэкстракции ртути был проявлен эффект усиления поглощения целевого компонента. В обоих случаях комбинация с росторегулирующими добавками значимо увеличивала поглощение поллютантов (до 74,5 %).

В настоящей работе, которая представляет собой второй этап более широкого исследования, мы ставили задачу оценить индуцирующее действие  $K_2$ HEDP для ремедиации почв и водоемов ТКО. В рамках первого этапа было проверено действие  $K_2$ HEDP на жизнедеятельность микроорганизмов, выделенных из образцов почвогрунта, отобранных с полигона ТКО «Левобережный» [20]. Было показано, что добавление в почву реагента не приводит к ингибированию активности микробиома и, таким образом, с точки зрения сохранения биопотенциала почвы применение  $K_2$ HEDP для усиления фитоэкстракции тяжелых металлов оправдано. В рамках данного исследования были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) проверить диапазон рабочих концентраций агента  $K_2$ HEDP,
- 2) изучить эффективность действия в совокупности с функциональными добавками - гуматом калия, диатомитом, препаратом «Почвовит», ( $Na_2EDDHA$ ) на модельном грунте, имитирующем содержание 5-ти видов тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Co, Cr) в образцах почвы с полигона ТКО «Левобережный» (г. Химки, Московская область, Россия).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

##### *Материалы и реагенты*

Образцы водных растворов двузамещенной калийной соли оксиэтилендифосфоновой кислоты ( $K_2$ HEDP) с массовым содержанием целевого компонента 28,3 % и хелата железа - соль этилендиамин-N,N'-о-оксифенил-N, N'-диуксусной кис-

лоты (NaFeEDDHA) с массовым содержанием целевого компонента 1% были предоставлены лабораторией технологии комплексонов и комплексных соединений Исследовательского Центра «Курчатовский институт» - ИРЕА (Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ). Аналитические исследования образцов реагентов были выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022. Исследование влияния индуцирующей способности реагента проводили при концентрациях 5 и 10 ммоль/л. Препарат «Почвовит» был предоставлен компанией «Инженерные Технологии Альтимир» (Россия). Гумат калия в виде порошка был предоставлен ГК «Сахалинские Гуматы» (Россия). Основные характеристики гумата калия: массовая доля органического вещества 76,0%, массовая доля гуминовых кислот в исходном продукте и в органическом веществе – 55,2% и 72,6% соответственно; массовая доля фульвокислот в исходном продукте и в органическом веществе – 4,1% и 5,4% соответственно. В качестве другого сорбента использовали порошок диатомита

марки NDP-D-700, предоставленной компанией «Квант» (Россия). Средняя дисперсность частиц составляла 50-80 мкм. В работе были использованы только химические вещества аналитического класса реагентов без какой-либо дальнейшей очистки. Стандартные исходные растворы нитратов меди ( $1001 \pm 2$  мг/л), кобальта ( $1000 \pm 2$  мг/л), никеля ( $1000 \pm 2$  мг/л), цинка ( $1000 \pm 2$  мг/л) и хрома ( $1000 \pm 2$  мг/л) были приобретены у компании «РусХим» (Россия).

#### Приготовление почвы

В исходный грунт вносили загрязняющие реагенты в количестве соответствующем соответствии с программой исследований (табл. 1) и стабилизировали субстрат в течение 30 дней. Для загрязнения использовали следующие соединения:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве основного субстрата был использован почвогрунт «Селигер-Агро» (Россия). Модель загрязненного грунта, имитирующую почвы полигона твердых коммунальных отходов «Левобережный» готовили исходя из содержания ионов металлов Cu, Ni, Zn, Co, Cr в нативном образце, взятом с полигона [8].

Таблица 1

Концентрации ионов металлов и загрязняющих реагентов для проведения вегетационных опытов

| Металл                       | Cu  | Zn   | Ni   | Co   | Cr <sup>3+</sup>                                      |
|------------------------------|---|--|--|--|---|
| Реагент загрязнения          | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Концентрация металла, мг/кг  | 21,7                                      | 51   | 28,5   | 14,2   | 59  |
| Превышение ПДК               | 7,2                                       | 2,2  | 7,1  | 2,8  | 9,8   |
| Концентрация реагента, мг/кг | 85  | 230  | 141  | 69   | 566   |

Эксперименты проводились в соответствии со стандартом ISO 22030:2005 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая токсичность у высших растений». В работе было использовано стандартное лабораторное оборудование, фитолампа, весы с точностью  $\pm 0,1$  мг, универсальный грунт, набор пластиковых вегетационных сосудов размером 11,7×13,5 см и емкостью 2 л. В горшки помещали 660 г подготовленного почвенного субстрата. В каждый горшок было высажено по 20 шт. семян горчицы сарептской (*Brassica juncea* L.). Через две недели после появления всходов их прореживали и оставляли 5 ростков в каждом горшке. Положения горшков периодически менялись случайным образом, чтобы выровнять освещенность. Обработку хелатирующим агентом проводили сплит-методом для снижения воздействия стресса на растения. Рассчитанные для внесения дозы раствора ( $\text{K}_2\text{HEDP}$ ) делили на 5 частей и каждую часть

вносили под корень последовательно в течение 5 дней с 22 по 27 день после прорастания семян. Во время второго вегетационного цикла дополнительно проводилась трехкратная обработка препаратом «Почвовит» и хелатом железа. Препарат «Почвовит» вносили в 1-ый после высадки семян и 9-ый и 17 дни после прорастания. Рабочий раствор препарата готовили путем 50-ти кратного разбавления исходного концентрата в деионизированной воде и в каждый горшок вносили 20 мл рабочего раствора «под корень» при каждой обработке. Раствор хелата железа (NaFeEDDHA) вносили путем также трехкратного опрыскивания ростков *Brassica juncea*, на 13-ый, 23-й и 32-ой день после прорастания семян. Содержание Fe(III) в рабочем растворе составляло (0,1)%.

Саженьцы горчицы сарептской выращивали при естественном освещении и защищенных условиях от дождя, со средней суточной температурой

$20 \pm 2$  °C и влажностью 65-80%. Показания роста в каждом горшке регистрировалась ежедневно. На 53-ий день эксперимента растения выкапывались из горшков, тщательно промыты три раза деионизированной водой и разделены на корни и наземную часть. Затем все растительные материалы подвергались сушке в сушильном шкафу при 50 °C до достижения постоянного веса, после чего их измельчали до порошкообразного состояния со средним размером частиц < 1 мм.

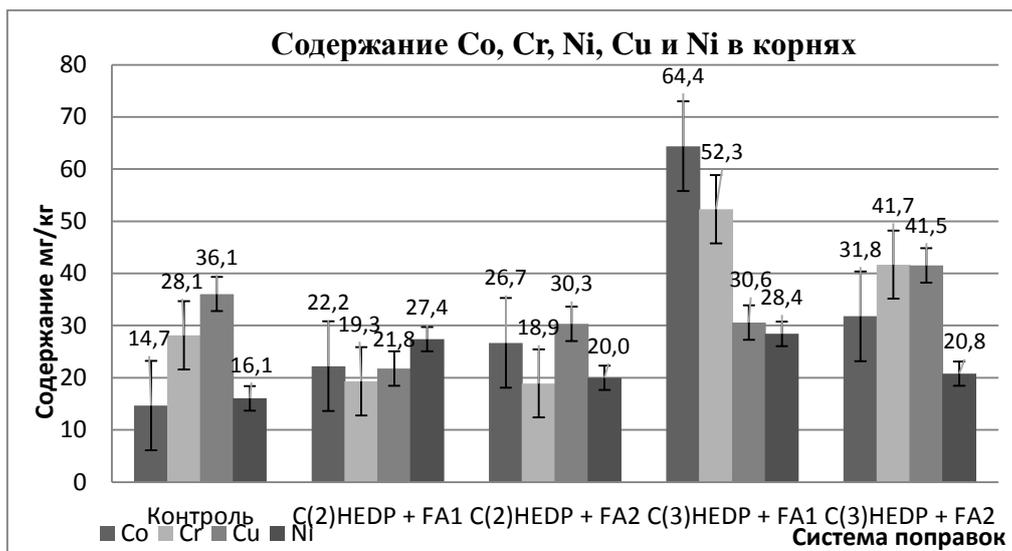
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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  $K_2HEDP$  в концентрации 5 ммоль/л (C(2)HEDP) привели 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.

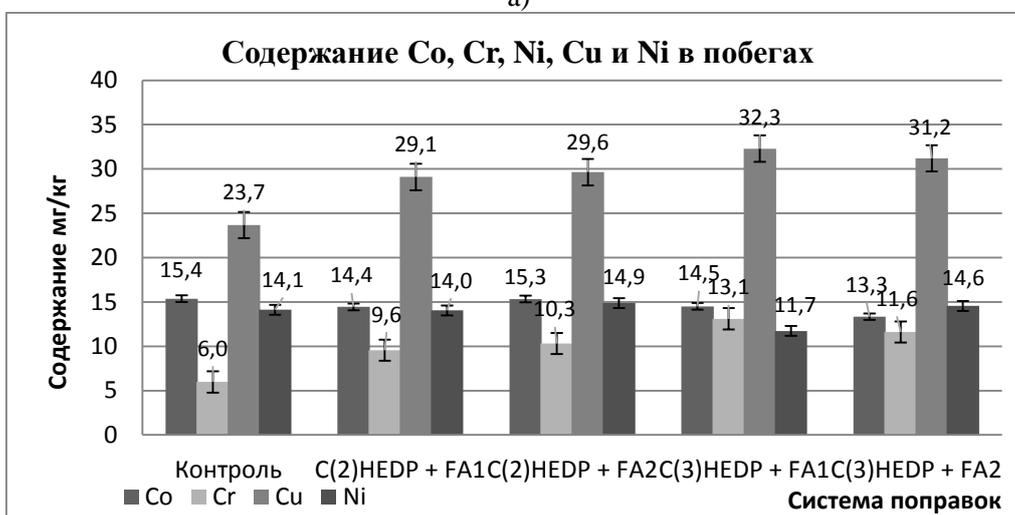
Анализ содержания катионов металлов в тканях растений также показал большую степень влияния на поглощение наиболее высокой концентрации хелатирующего агента  $K_2HEDP$  (ммоль/л).

Однако в поведении отдельных металлов наблюдались определенные различия (рис. 1). Так концентрация меди в корнях была на 39% меньше контроля в варианте C(2)HEDP+FA1, а при комбинированной обработке C(3)HEDP+FA2 в присутствии  $K_2HEDP$  максимальной дозы содержание Cu в корневой части превышало на 15% контрольное значение. В побегах содержание меди при всех комбинациях поправок увеличилось: на 24% в среднем при  $K_2HEDP = 5$  ммоль/л и на 34% при  $K_2HEDP=5$  ммоль/л. Снижение поглощения в корнях по сравнению с контрольным вариантом при комбинированных обработках растений с применением  $K_2HEDP$  в меньшей концентрации (5 ммоль/л) также наблюдалось и у хрома (приблизительно 30%). Но увеличение концентрации  $K_2HEDP$  до 10 ммоль/л привело к значительному увеличению содержания  $Cr^{3+}$ , особенно в случае обработки комплексом по-

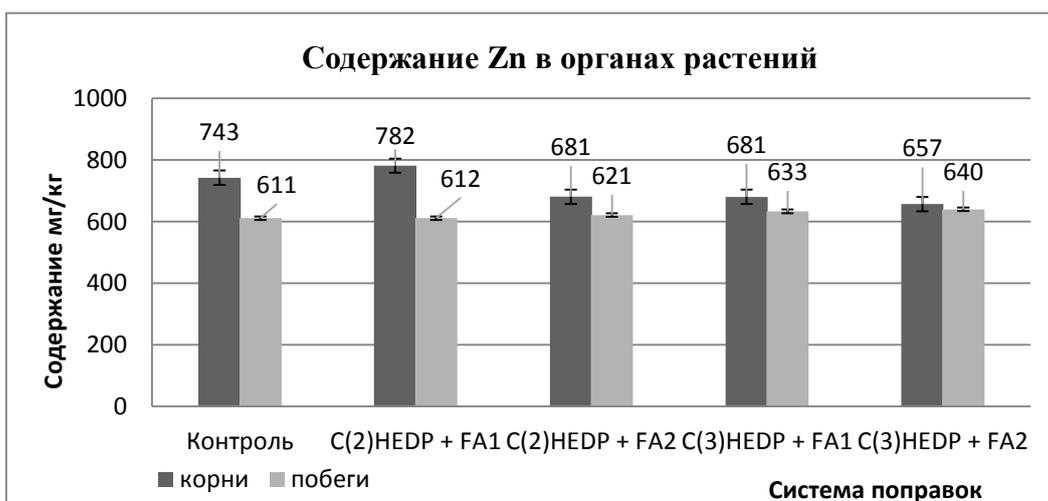
правок C(3)HEDP+FA1 (диатомит) – 86%. В отличие от корневой части применение дополнительных поправок в любых сочетаниях привело к повышению содержания этого химического элемента в наземных органах. Наибольшее повышение содержания  $Cr^{3+}$  – почти в 2 раза, было зафиксировано в опытах с максимальной дозой  $K_2HEDP$  (10 ммоль/л). В то же время, дополнительные обработки не изменили существенно соотношение концентраций хрома в корневой и наземных частях. В корнях содержание этого металла было в 2-4 раза больше чем в побегах. Меньше всего применение комбинации хелатирующего агента и функциональных поправок оказало на содержание Ni в побегах, из приведенных данных видно, что оно практически не изменялось. Вместе с тем, применение различных систем поправок привело к увеличению поглощения Ni корнями растений. При этом, в отношении этого металла было выявлено более значимое влияние не концентрации хелатирующего агента, но типа адсорбента, входящего в функциональный комплекс добавок. В комбинациях с диатомитом (C(2)HEDP+FA1 и C(3)HEDP+FA1) было достигнуто повышение содержание Ni в корнях растений в среднем на 72%, а в присутствии в почвенном субстрате гумата калия в опытах C(2)HEDP+FA2 и C(3)HEDP+FA2 увеличение поглощения Ni было 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 было зафиксировано в варианте C(2)HEDP+FA1, а максимальный – увеличение в 4,4 раза в опыте C(3)HEDP+FA1. Однако на поглощение Co 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  $K_2HEDP$  другими функциональными добавками привели также и к некоторому эффекту в отношении Zn. Содержание этого металла в корнях превысило контрольный вариант на 5% только в опыте C(2)HEDP+FA1. Во всех остальных образцах наблюдалось снижение показателя. В пробах растений, выращенных на субстратах с добавлением гумата калия уменьшение содержания Zn в корнях было наибольшим 8% и 11,5% для вариантов C(2)HEDP+FA2 и C(3)HEDP+FA2 соответственно. В то же время значения содержания Zn в наземных органах в опытных образцах оказались сопоставимы с контрольным вариантом.



а)



б)



в)

Рис. 1. Влияние комбинированных обработок на содержание металлов в тканях растений (наземной части и корнях) при модельном загрязнении (Co, Cr<sup>3+</sup>, Cu, Ni, Zn): C(2)HEDP+FA1– 5 ммоль/л(K<sub>2</sub>HEDP) + «Почвовит»/ хелат железа/ диатомит; C(2)HEDP+FA2 – 5 ммоль/л(K<sub>2</sub>HEDP) + «Почвовит»/ хелат железа/ гумат; C(3)HEDP+FA1– 10 ммоль/л(K<sub>2</sub>HEDP) + «Почвовит»/ хелат железа/ диатомит; C(3)HEDP+FA2– 10 ммоль/л(K<sub>2</sub>HEDP) + «Почвовит»/ хелат железа/ гумат

Изменение почвенной среды и условий выращивания растений оказали влияние на изменение характера поглощения пула металлов и их транслокацию в наземные органы. Данные, приведенные на рисунке 2 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.

Но в случае применения более низкой концентрации C(2)HEDP - 5 ммоль/л коэффициент транслокации хрома увеличился в 2,5 раза. Значительно повышение коэффициента транслокации было зафиксировано у меди: от 1,14 до 2 раз.

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 катиона  $Cr^{3+}$ , в опытах с диатомитом перенос Ni был наименьшим на 40-50%. В опытах с добавлением гумата калия в почвенный субстрат снижение переноса Ni в побеги растений было менее значительным – 15%. За счет небольшого снижения концентрации в корнях и увеличения в побегах также наблюдалось некоторое увеличение переноса цинка.

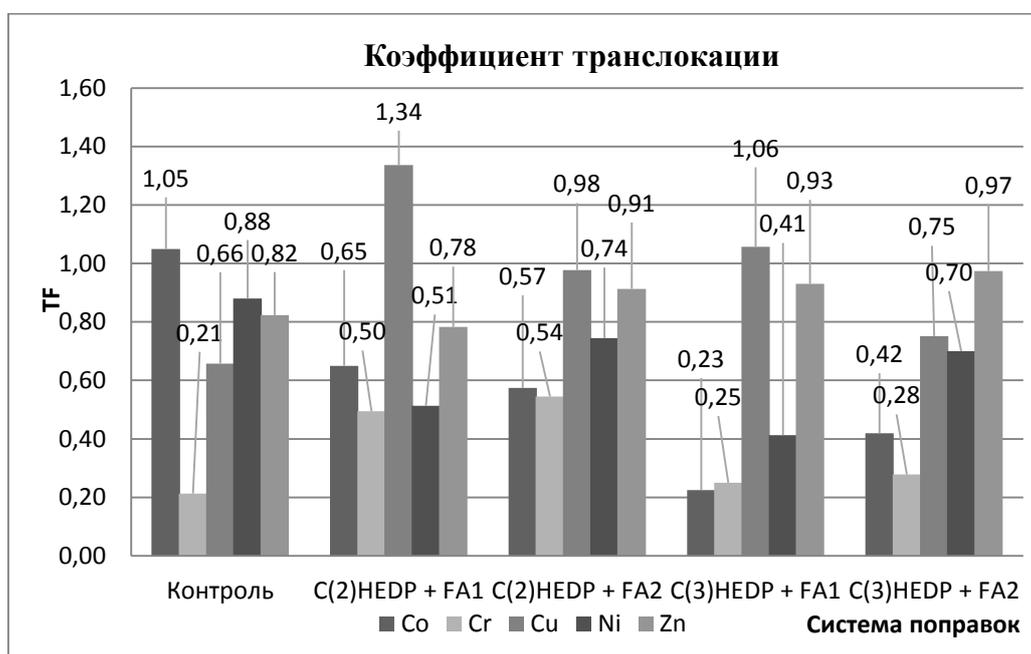


Рис. 2. Влияние комбинированных обработок на коэффициент транслокации металлов при модельном загрязнении (Co,  $Cr^{3+}$ , Cu, Ni, Zn)

Сведения об индуцирующей способности фосфорорганических комплексов, в частности HEDP, присутствующие в литературных источниках очень скудные. Наиболее значимые из них – более ранние публикации авторов данной статьи [17, 18]. Результаты обоих исследований заслуживают более подробного сравнения и обсуждения. В работе [18] проведенной с использованием модельного загрязнения грунта 3 металлами (Cu, Ni, Cd) и клевера лугового была зафиксирована, с одной стороны, относительно невысокая индуцирующая способность  $K_2HEDP$  в сравнении с карбоксилсодержащим лигандом -  $Na_2EDTA$ , а с другой стороны выраженный эффект аккумуляции поллютантов в корнях клевера лугового. Полученные ре-

зультаты в данном исследовании очень хорошо согласуются с предыдущими и позволяют сделать определенные выводы на основании сравнительного анализа. Так, мы увидели существенно различие, обусловленное особенностью растений-фитоэкстракторов. В отличие от клевера лугового горчица сарептская гораздо более толерантно реагировала на присутствие пула тяжелых металлов, проявляя стратегию универсального «растения-аккумулятора» и поддерживая транспорт катионов металлов в наземные органы, о чем ясно свидетельствуют повышение значений коэффициентов транслокации металлов в присутствии индуктора в большинстве опытов. Частные случаи снижения коэффициента транслокации по некоторым метал-

лам стоит рассматривать не столько с позиции чистого механизма «исключения», сколько с учетом более сложного действия сопутствующих факторов: концентрационного «давления» со стороны других катионов металлов за поглощение органами растений и констант устойчивости образуемых хелатных соединений. В целом горчица сарептская очень хорошо себя зарекомендовала как надежный аккумулятор для фитоэкстракции этого пула катионов металлов (Cu, Ni, Zn, Co, Cr<sup>3+</sup>). В более ранних экспериментах тестировалось всего одно значение концентрации индуктора – 2 ммоль/л. В то же время как показали результаты настоящего исследования наилучшая индуцирующая активность реагента находится в более высоком концентрационном диапазоне – от 5 до 10 ммоль/л и максимально хорошие интегральные показатели были достигнуты при максимальной концентрации K<sub>2</sub>HEDP. Более того, при концентрации реагента 10 ммоль/л наблюдалось не только увеличение поглощения катионов металлов, но увеличение биомассы растений. Мы можем предположить, что это было вызвано индивидуальной генетической предрасположенностью горчицы сарептской к действию фосфорсодержащего лиганда в молекулярную структуру, которого входят фосфоновые группировки, принимающие участие в регуляции роста растений.

Несмотря на то, что при самой высокой дозе реагента был получен и самый высокий результат, мы бы хотели с некоторой осторожностью подходить к вопросу еще большего увеличения количества K<sub>2</sub>HEDP в обработках, так как опасаемся превышения порога стимулирования развития растений и возможного ингибирования их роста. Хотя, путем тщательного подбора дополнительных росторегулирующих добавок есть потенциальная возможность поднять планку одновременно безопасной и более эффективной дозы хелатирующего агента. Данные опубликованных исследований и настоящего подтверждают взаимоусиливающий эффект накопления при использовании функциональных комбинаций K<sub>2</sub>HEDP с росторегулирующими добавками «гиббереллины + ауксины + хелат железа» или же препаратов, в формулу которых входят подобные компоненты, как «Почвовит». Взаимоусиливающее влияние хелатирующего агента и дополнительных функциональных добавок привело к прибавке и в накоплении биомассы растений, и в поглощении катионов тяжелых металлов. Анализ полученных результатов показывает, что применение адсорбентов в почвенных субстратах также оказало некоторое влияние в процесс фито-

экстракции, которое отразилось в проявлении селективности по отношению к отдельным металлам. Хотя почвенные добавки, которые мы использовали относятся к разным классам: диатомит – минеральный адсорбент и почвенный кондиционер, а гумат – органическое вещество с большим количеством лигандов и функциональных групп, оба оказывают многостороннее положительное действие на почвенную биоту и среду, способствуют нормализации почвенных функций. Поэтому принципиальный выбор в пользу того или иного компонента в составе функционального комплекса для усиления процесса фитоэкстракции должен решаться с учетом типа выбираемого растения, особенностей нативного загрязненного субстрата, пула и концентрации присутствующих тяжелых металлов. В любом случае, использование адсорбентов во вспомогательном комплексе с целью улучшения результата с нашей точки зрения является предпочтительным.

#### ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований были получены данные о степени влияния фосфорорганического хелатирующего агента K<sub>2</sub>HEDP в сочетании с дополнительными функциональными поправками на фитоэкстракцию пула тяжелых металлов из модельного субстрата, имитирующего характер загрязнения образцов грунта, взятых с полигона ТКО «Левобережный» (г. Химки, Россия). В ходе работы были установлена наибольшая эффективность максимальной концентрации реагента – 10 ммоль/л и выявлен взаимоусиливающий эффект комбинации хелатирующего агента и дополнительных функциональных поправок: препарата «Почвовит», хелата железа (NaFeEDDHA), адсорбента (диатомит, гумат калия). Относительно индуцирующей способности малоизученного фосфорорганического комплексона, наверно, рано делать окончательные выводы, так как все ещё крайне мало исчерпывающих опытных сведений. Тем не менее, полученные результаты позволяют прояснить некоторые аспекты. K<sub>2</sub>HEDP показал широкую универсальность в отношении многих катионов металлов и активность в повышении степени их одновременного поглощения растениями. Таким образом, мы получили экспериментальное подтверждение, что этот реагент стоит рассматривать в числе потенциальных для практического использования в задачах фиторемедиации нарушенных почв полигонов ТКО. Вместе с тем важным моментом остается выбор и расширенный поиск подходящих растений-фитоэкстракторов. Хотя еще слишком мало проведено опытных исследова-

ний и требуется дальнейшее более детальное и глубокое изучение, но можно предварительно заключить, что комбинирование обработок фосфорсодержащим индуктором класса бисфосфонатов с дополнительными манипуляциями: вспомогательными фитогормональными компонентами, стимулирующих развитие растений-фитоэкстракторов и процесс фотосинтеза, адсорбентами, создает возможности для обоснованной разработки комплексной технологии фиторемедиации и использовании в задачах рекультивации свалок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-29-25068, 18-29-25071) и РНФ (№ 21-79-30029).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Perez J. The soil remediation industry in Europe: the recent past and future perspectives. Ernst and Young. 2012. P. 2–22.
2. Kovacs H., Szemmelweis K. Disposal options for polluted plants grown on heavy metal contaminated brownfield lands - A review. Chemosphere. 2017. 166. P. 8–20. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.076.
3. Meshalkin V., Dovi V., Bobkov V., Belyakov A., Butusov O., Garabadzhiu A., Burukhina T., Khodchenko S. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering. Mendeleev Communications. 2021. V. 31. N 5. P. 593–604. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.003.
4. Hanif M.A., Bhatti H.N. Remediation of heavy metals using easily cultivable, fast growing, and highly accumulating white rot fungi from hazardous aqueous streams. Desal. Water Treat. 2015. N 53. P. 238–248. DOI: 10.1080/19443994.2013.848413.
5. Ye J., Chen X., Chen C., Bate B. Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site – A review. Chemosphere. 2019. V. 227. P. 681–702. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.053.
6. Koptsik G. Modern approaches to remediation of heavy metal polluted soils: a review. Eurasian J. Soil Sci. 2014. V. 7. P. 707–722. DOI: 10.1134/S1064229314070072.
7. Nowack B., Schulin R., Robinson B. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. Environ. Sci. Technol. 2006. 40 (17). P. 5225–5232. DOI: 10.1021/es0604919.
8. Pinto A.P., Varennes A., Fonseca R., Teixeira D.M. Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals: techniques and strategies. In: Ansari AA, Gill SS, Gill R, Lanza GR, Newman L (eds) Management of environmental contaminants. 2015. V. 1. P. 133–155. DOI: 10.5402/2011/402647.
9. Hazrat A., Ezzat K., Muhammad A.S. Phytoremediation of heavy metal—concepts and applications. Chemosphere. 2013. P. 869–881. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.
10. Wang L., Ji B., Hu Y., Liu R., Sun W. A review on in situ phytoremediation of mine tailings. Chemosphere. 2017. P. 594–600.
11. Evangelou M.W., Ebel M., Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Chemosphere. 2007. P. 989–1003. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.062
12. 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. N 20. P.3412-3429. DOI: 10.3390/ijms20143412.
13. Vocciante M., Caretta A., Bua L., Bagatin R., Franchi E., Petruzzelli G., Ferro S. Enhancements in phytoremediation technology: Environmental assessment including different options of biomass disposal and comparison with a consolidated approach. Journal of Environmental Management. 2019. P. 560–568. DOI:10.1016/j.jenvman.2019.02.104.
14. Hadi F., Bano A., Fuller M.P. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (Zea mays L.): The role of plant growth regulators (GA3 and IAA) and EDTA alone and in combinations. Chemosphere. 2010. P. 457–462. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.020.
15. Fässler E., Evangelou M.W., Robinson B.H., Schulin R. Effects of indole-3-acetic acid (IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS). Chemosphere. 2010. P. 901–907. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.077.
16. Aderholt M., Vogelien D.L., Koether M., Greipsson S. Phytoextraction of contaminated urban soils by Panicum virgatum L. enhanced with application of a plant growth regulator (BAP) and citric acid. Chemosphere. 2017. P. 175. 85–96. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.022.
17. Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., Pishaeva K. Assisted Phytoextraction of a Multi-Metal-Contaminated Soil by Trifolium Repens L.: Investigate Efficiency K<sub>2</sub>HEDP with Plant Growth Regulators. Sustainability. 2021a. V. 13. DOI: 10.3390/su13052432.
18. Makarova A., Nikulina E., Tsiurulnikova N., Avdeenkova T., Pishaeva K. Potential of S-Containing and P-Containing Complexones in Improving Phytoextraction of Mercury by Trifolium repens L. Saudi Journal of Biological Sciences. 2021b. V. 28. N 5. P. 3037-3048. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.02.045>.
19. Robinson B.H., Anderson C.W.N., Dickinson N.M. Phytoextraction: Where's the action? J. Geochem. Explor. 2015. P. 34–40.
20. Nikulina E. A., Makarova A. S., Meshalkin V. P., Chelnokov V. V., Matasov A. V., Avdeenkova T. Integrated chemo-phytoecological process for the treatment of polymetal contamination in landfill sites and the consequent soil recovery. Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers. 2021. Part B. DOI: 10.1016/j.psep.2021.05.042.

*Поступила в редакцию 05.08.2022*

*Принята к опубликованию 14.09.2022*

*Received 05.08.2022*

*Accepted 14.09.2022*