

УДК 54.066

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ФИТОЭКСТРАКЦИИ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИНСТРУМЕНТОВ МНОГОВАРИАНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. С. Макарова^{a, *}, В. П. Мешалкин^{a, b}, Е. А. Никулина^c,
Marco Vocciante^d, Я. П. Баранова^a

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^b Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

^c ИРЕА, Москва, Россия

^d Генуэзский университет, Генуя, Италия

*e-mail: annmakarova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Предложена методика использования и выполнены многофакторные эксперименты по определению эффективности различных композиций химических добавок для интенсификации процессов фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов из почв. В качестве объекта для экспериментов выбран клевер белый ползучий (лат. *Trifolium repens* L.). В результате системного анализа результатов экспериментов с применением инструментов многовариантной визуализации больших массивов данных в виде различных диаграмм (лепестковые, линейчатые, пузырьковые и тепловые) установлены: наличие положительного влияния моноэтаноламиновой соли тиоуксусной кислоты и тиосульфата натрия на фитоэкстракцию ртути; выраженное положительное влияние трилона Б на фитоэкстракцию тяжелых металлов, одновременно сопровождающееся губительным действием на рост и развитие растений; положительное влияние на состояние растений добавок фитогормонов и хелата железа; способность оксиэтилидендифосфоновой кислоты к защите растений от негативного воздействия тяжелых металлов.

Ключевые слова: визуализация данных, очистка почвы от техногенных загрязнений, фитоэкстракция, лепестковая диаграмма, пузырьковая диаграмма, ртуть, тяжелые металлы, тепловая диаграмма

DOI: 10.31857/S0040357121050092

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное воздействие на природу в современном мире неуклонно возрастает. Интенсивное развитие промышленного производства и научно-техническая революция привели к высокому уровню химического загрязнения, которое представляет важнейшую экологическую проблему [1, 2]. Тяжелые металлы являются одними из самых распространенных загрязнителей окружающей среды, живых организмов и входят в группу приоритетных загрязнителей [3]. Наиболее значительными источниками загрязнений тяжелыми металлами служат высокотемпературные металлургические производства [4], теплоэлектростанции [5], горнодобывающая отрасль [6], автомобильный транспорт. Также существенный вклад в поступление тяжелых металлов в окружающую среду вносит регулярное применение в больших

количествах удобрений, содержащих широкий спектр металлов в качестве примесей [7]. Наибольшее распространение мультиметаллических загрязнений почв отмечается в сельскохозяйственных районах, расположенных вблизи сталелитейных и плавильных заводов. Кадмий часто выступает сопутствующим элементом в свинцово-цинковых рудах. Урбаноземы крупных городов испытывают хроническое загрязнение тяжелыми металлами вследствие оседания уличной пыли, которая адсорбирует большие количества выбросов тяжелых металлов и металлоидов (Pb, Zn, Cd, Cr, As и др.) от транспортных средств и электростанций [8].

Загрязнение почв тяжелыми металлами имеет весьма устойчивый и сложный характер [9]. Металлы, аккумулирующиеся в почвенном покрове, практически не подвергаются биодеградации,

очень медленно удаляются при выщелачивании, водной и ветровой эрозии [10]. Риск, обусловленный загрязнением почв тяжелыми металлами, тем более велик, что они могут накапливаться небольшими дозами в течение продолжительного периода времени, а загрязнение проявляется после того, как их содержание достигает предельно допустимых величин. Находясь в больших концентрациях в почвенном горизонте тяжелые металлы способны накапливаться в растениях [11], что послужило основанием для развития технологии фитоэкстракции – очистки загрязненных почв с помощью растений-фитоэкстракторов. Благодаря минимальному воздействию на окружающую среду, фитоэкстракция рассматривается в настоящее время как один из самых перспективных зеленых методов рекультивации почв [12].

Установлено, что естественная фитоэкстракция в нормальных агрономических условиях является медленно идущим процессом. Для увеличения эффективности фитоэкстракции за счет усиления поглощения и ускорения процесса очистки загрязненных почв современные исследователи используют хелатирующие агенты. К настоящему моменту получены успешные результаты химически индуцированной фитоэкстракции для многих тяжелых металлов. Также существует несколько исследований, в которых показано что фитогормоны и росторегулирующие добавки оказывают положительное влияние на выход биомассы, в том числе за счет снижения стрессовых реакций, связанных с токсичностью металла [13], что в свою очередь приводит к увеличению количества металла фитоэкстрагированного из почвы. Например, значимое увеличение поглощения (на 2800%) наблюдалось при комбинированном применении хелатирующего агента – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) и регуляторов роста [14].

Ранее авторы провели серию экспериментов с ртутью [16], никелем и другими тяжелыми металлами [15] по оценке влияния на эффективность фитоэкстракции различных хелатирующих агентов, как по отдельности, так в комбинации с росторегуляторами. Авторы провели оценку эффективности различных химических добавок и их комбинации для повышения эффективности фитоэкстракции как отдельных металлов, так и групп металлов. Однако сводный комплексный анализ полученных результатов эффективности влияния тех или иных химических добавок на фитоэкстракцию тяжелых металлов не проводился. В данной работе представлены результаты анализа эффективности использования различных химических композиций для интенсификации процессов фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов на основе инструментов многовариантной визуализации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследований. В качестве объекта для экспериментов выбраны проростки клевера белого ползучего (лат. *Trifolium repens* L.).

Предмет исследования. Предметом исследования является эффективность усиления фитоэкстракции ртути и других тяжелых металлов (никеля, кадмия и меди) клевером белым ползучим при добавлении моноэтаноламиновой соли битиобиксусной кислоты (МЭБТА), тиосульфата натрия, калиевой соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты ($K_2OДЭФ$), трилона Б. Также оценивалось влияние на эффективность фитоэкстракции проведения обработки растений росторегулирующими добавками: гиббереллинами, ауксинами и хелатом железа.

Модельные опыты проводились в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [17].

В ходе эксперимента вегетационный сосуд (объемом 1 л) заполнялся универсальным грунтом (марка “Селигер агро”) с добавлением удобрения (нитроаммофоска “Сила земли “Антей” по ТУ 2186-002-38522882-201) в количестве 320 мг/л грунта. Для моделирования загрязнения добавлялись:

$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ – 13.33 или 26.66 мг/л грунта (эквивалентно загрязнению на уровне 5 и 10 ПДК соответственно);

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 38.2 мг/л грунта (5 ПДК);

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ – 23.18 мг/л грунта (5 ПДК);

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – 15.65 мг/л грунта (5 ПДК).

Загрязнители вводились в виде водного раствора. Грунт перемешивался, и в него сажали семена клевера ползучего (20 штук). После чего на четвертой неделе после посадки семян в течение 5 дней вводились следующие химические добавки:

трилон Б – навеску 12.06 г разводили в 600 мл дистиллированной воды и добавляли в количестве по 20 мл/л грунта в течение 5 дней;

тиосульфат натрия – навеску 6.6 г разводили в 500 мл дистиллированной воды и добавляли в количестве 23 мл/л грунта;

МЭБТА – 500 мл 20% раствора МЭБТА довели до 550 мл дистиллированной водой и добавляли по 24,3 мл/л грунта;

$K_2OЭДФ$ – 2 мл 28.3% раствора разбавляли в 1 л дистиллированной воды и добавляли в количестве 11 мл/л грунта.

Росторегулирующие добавки и хелат железа вводились на 12, 20 и 28-й день после посадки семян:

хелат железа – 1 мл 0.1% раствора натриевой соли этилендиамин-N,N'-бис(гидроксифенил)уксусной кислоты железа растворяли 1 л дистиллированной воды и добавляли распылением на рас-

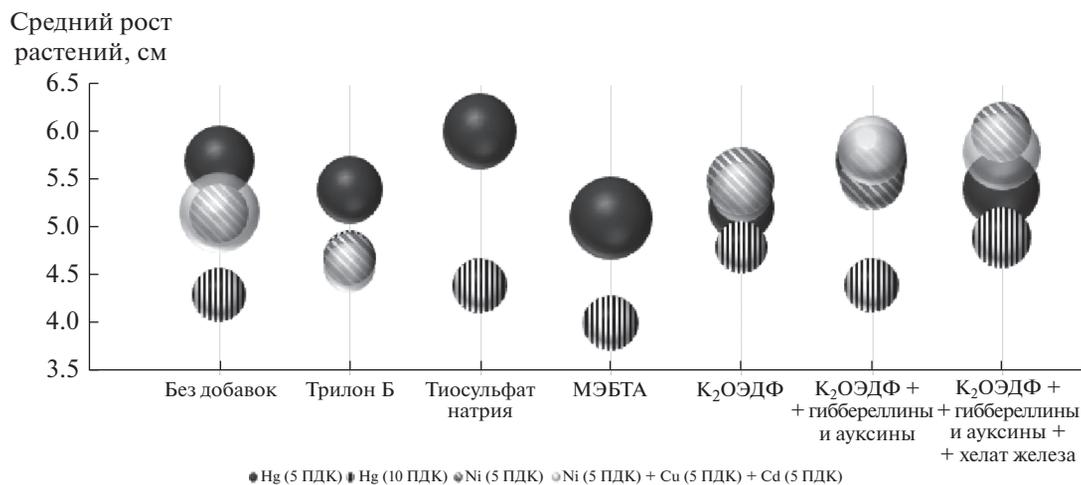


Рис. 1. Пузырьковая диаграмма, характеризующая развитие растений (рост и масса) в зависимости от используемых химических добавок. Рост растений характеризует высота расположения пузырька, а его размер — массу.

тения до появления капель на поверхности листьев растений во второй половине дня;

гиббереллины добавляли в виде препарата “Завязь” производства ООО “Ортон”, содержащего 5 мас. % натриевых солей гиббереллиновых кислот: препарат в количестве 200 мг разбавлялся в 1 л дистиллированной воды и распыляли до появления капель на поверхности листьев растений в первой половине дня;

ауксины добавлялись в виде препарата “Корневин” производства ООО “СЕЛЬХОЗЭКО-СЕРВИС”, содержащего 5 г/кг 4(индол-3ил)масляной кислоты: препарат в количестве 0.7 г разбавляли в 1 л дистиллированной воды и добавляли по 10 мл/л грунта.

Растения выкапывались на 33-й день после посадки семян. Выкопанные растения очищались от грунта, промывались водой и разделялись на надземную (листья и стебли) и корневую часть. После чего растения высушивали и производили замер массы полученных образцов.

В полученных образцах определялись 58 элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Rh, Ag, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th и U) двумя многоэлементными методами: атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что визуально на 33-й день эксперимента (после посадки семян) растения в вегетационных сосудах с чистой почвой, с загряз-

ненной ртутью почвой и с загрязненной ртутью почвой, обработанной тиосульфатом натрия и K₂HEDP, выглядели примерно одинаково: большинство растений были зеленого цвета, некоторые с белесыми листьями. Растения в вегетационных сосудах с загрязненной ртутью почвой и обработанные Na₂EDTA выглядели немного увядшими, некоторые листья были с признаками некроза. Растения в вегетационных сосудах с добавлением МЭБТА выглядели слабее всех, большая часть проростков погибла (завяла), на некоторых листьях наблюдалась желтизна, а на почве был виден маслянистый налет.

Измеренные данные по описанным выше экспериментальным образцам приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что наибольшей массой как корней, так и наземной части (стеблей и листьев) после проростков, выращенных на чистой почве, обладают проростки, выращенные на загрязненной ртутью почве с добавлением МЭБТА и тиосульфата натрия.

В табл. 1 серым цветом выделены эксперименты, в которых растения за 33 дня выросли более чем на 5 см, выжило из 20 посаженных семян 12 и более, масса стеблей и листьев (или растений в целом) превышала 0.06 г, а масса корней 0.006 г. Результаты проведенного анализа показали, что лучше всего развиваются растения в почвах без добавок, включая почвы, загрязненные тяжелыми металлами на уровне 5 ПДК. Из добавок выражено положительное влияние, особенно в комплексе с росторегуляторами и хелатом железа, оказывает K₂OЭДФ, аналогичный эффект особенно хорошо заметен на пузырьковой диаграмме (см. рис. 2). На данной диаграмме высота расположения пузырьков эквивалентна усредненному росту растений, а размер пузырьков — их массе. Трилон Б

Таблица 1. Сравнительные результаты изменения морфологических признаков растений в присутствии различных добавок и загрязнителей

Оцениваемые добавки	Металлы	Количество проростков, шт.	Высота проростков, см	Масса растений, г		
				стебли и листья	корни	общая
Без добавок	Чистая почва	12	6.08	0.093	0.008	0.100
	Hg (5 ПДК)	12	5.7	0.060	0.004	0.065
	Hg (10 ПДК)	8	4.3	0.033	0.006	0.039
	Ni (5 ПДК)	13	5.15	0.044	0.003	0.047
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	12	5.16	0.081	0.005	0.086
Трилон Б	Hg (5 ПДК)	11	5.4	0.051	0.009	0.060
	Hg (10 ПДК)	8	4.7	0.029	0.005	0.034
	Ni (5 ПДК)	13	4.68	0.033	0.003	0.036
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	10	4.59	0.031	0.003	0.034
Тиосульфат натрия	Hg (5 ПДК)	12	6.0	0.064	0.011	0.075
	Hg (10 ПДК)	10	4.4	0.035	0.005	0.04
МЭБТА	Hg (5 ПДК)	13	5.1	0.085	0.008	0.094
	Hg (10 ПДК)	11	4.0	0.033	0.007	0.041
K ₂ OЭДФ	Hg (5 ПДК)	11	5.2	0.055	0.004	0.059
	Hg (10 ПДК)	8	4.8	0.032	0.005	0.037
	Ni (5 ПДК)	12	5.48	0.057	0.003	0.06
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	13	5.38	0.047	0.002	0.049
K ₂ OЭДФ + гиббереллины и ауксины	Hg (5 ПДК)	11	5.7	0.064	0.005	0.069
	Hg (10 ПДК)	11	4.4	0.036	0.003	0.039
	Ni (5 ПДК)	12	5.53	0.053	0.003	0.056
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	11	5.81	0.058	0.004	0.062
K ₂ OЭДФ + гиббереллины и ауксины + хелат железа	Hg (5 ПДК)	12	5.4	0.074	0.006	0.080
	Hg (10 ПДК)	10	4.9	0.041	0.006	0.047
	Ni (5 ПДК)	10	6.00	0.044	0.005	0.049
	Ni (5 ПДК) + Cu (5 ПДК) + Cd (5 ПДК)	13	5.79	0.078	0.003	0.081

оказывает дополнительное токсическое действие (большинство пузырьков расположены ниже, чем пузырьки, характеризующие состояние растений при тех же загрязнителях, но без добавок), что подтверждается данными других исследователей по данному соединению. Токсическое действие тиосульфата натрия на растения, произрастающие на почвах, загрязненных ртутью, не выявлено, и в ряде случаев даже может быть отмечено его положительное действие (пузырьки крупнее и расположены выше, чем в эксперименте без добавок). Что же касается МЭБТА, то тут ситуация неоднозначная: с одной стороны,

внешне растения выглядели угнетенными, тем не менее отставание в их росте и массе не обнаружилось, что является свидетельством неправильно подобранной концентрации химической добавки и ее потенциальной способности (при других концентрациях) оказывать положительное действие на состояние растений-фитоэкстракторов.

Оценка влияния различных систем индуцирования и типов загрязнений на комплексное поглощение присутствующих в субстрате элементов растениями проводился на основе сравнительного анализа индивидуального содержания элемента в органах растений, выросших на почве с пол-

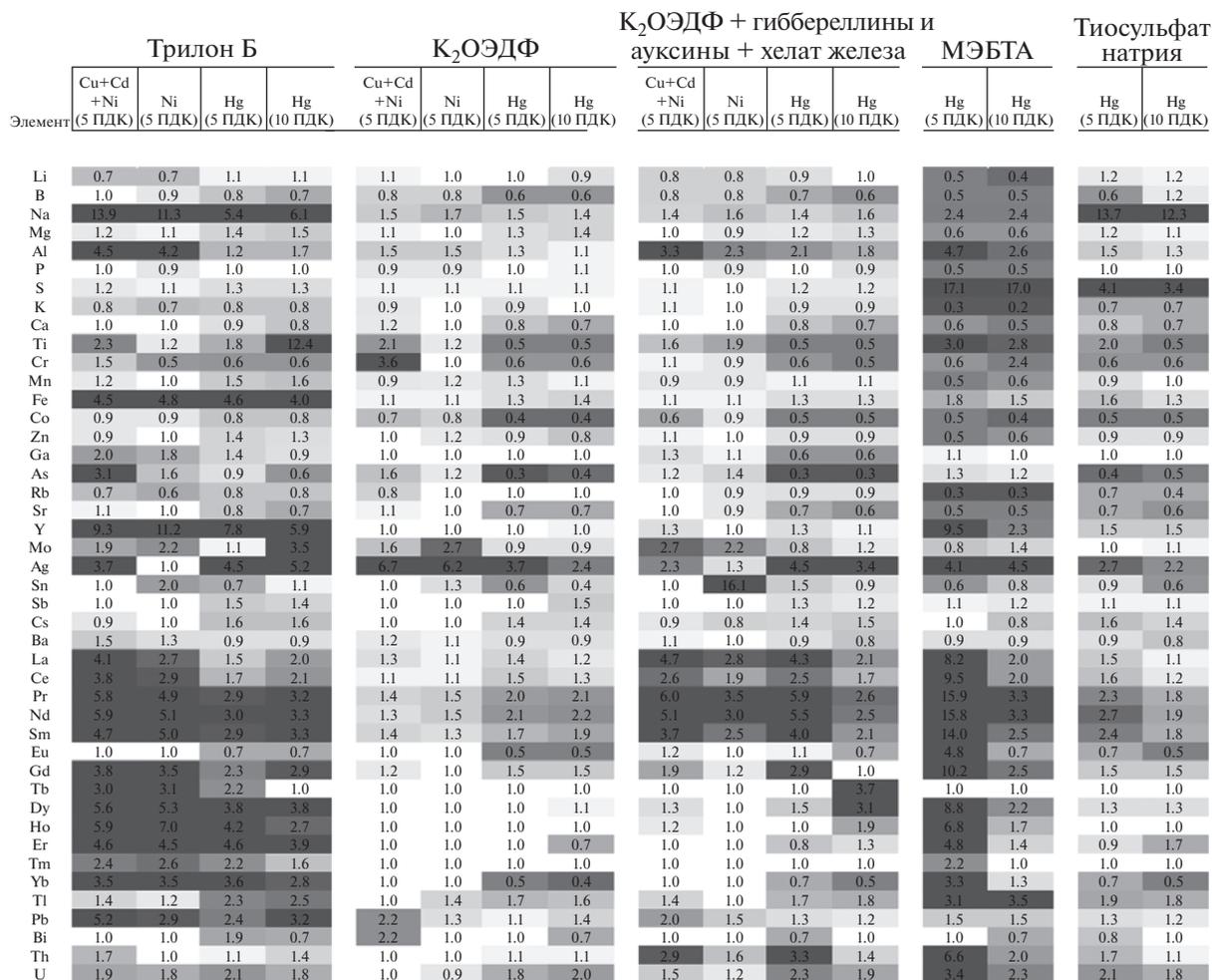


Рис. 2. Тепловая диаграмма изменения элементного состава наземных органов растений в зависимости от вида загрязнения и внесенных добавок.

лютантами и обработанными химическими добавками, с содержанием последних в растениях, выросших на чистой почве без каких-либо добавок в контрольном варианте. Результаты анализа представлены с помощью тепловой диаграммы (рис. 2). На диаграмме белым цветом обозначены элементы, содержание которых близко к содержанию элементов в “чистых растениях”, самым темным цветом выделены элементы, концентрация которых в органах растений превышена более чем в 4 раза или снижена более чем на 70%.

Хорошо видно, что наименьшее количество загрязненных участков наблюдается при внесении фосфорсодержащего комплексона в качестве индуктора, что говорит о минимальном влиянии этого реагента на элементный состав растения. Наибольшее влияние на элементный состав наземных органов растения (наибольшее количество темных участков) оказывают трилон Б и МЭБТА. Причем МЭБТА в тестируемой концентрации, в отличие от трилона Б, оказал в том числе значимое влияние и

на содержание биогенных элементов (расположены в верхней части диаграммы).

Во многом схожая картина была получена и при анализе элементного состава подземных органов растений (корней), который вместе с тем показал более значительное влияние К₂ОЭДФ. Обработка бисфосфонатом привела к увеличению концентрации и депонированию ионов металлов в корневой части растений, что позволяет сделать вывод о стабилизирующих свойствах бисфосфонатов наряду с некоторым индуцирующим эффектом.

Данные проведенного элементного анализа растений наглядно показывают, что химическая природа используемых индукторов и комбинированные композиции регулируют не только поглощение целевых поллютантов, но и других элементов, присутствующих или привносимых в почву. В этом могут быть задействованы различные механизмы и процессы: реакции комплексообразования со многими металлами, изменение поглощения и транспорта ионов металлов и катионов тканями

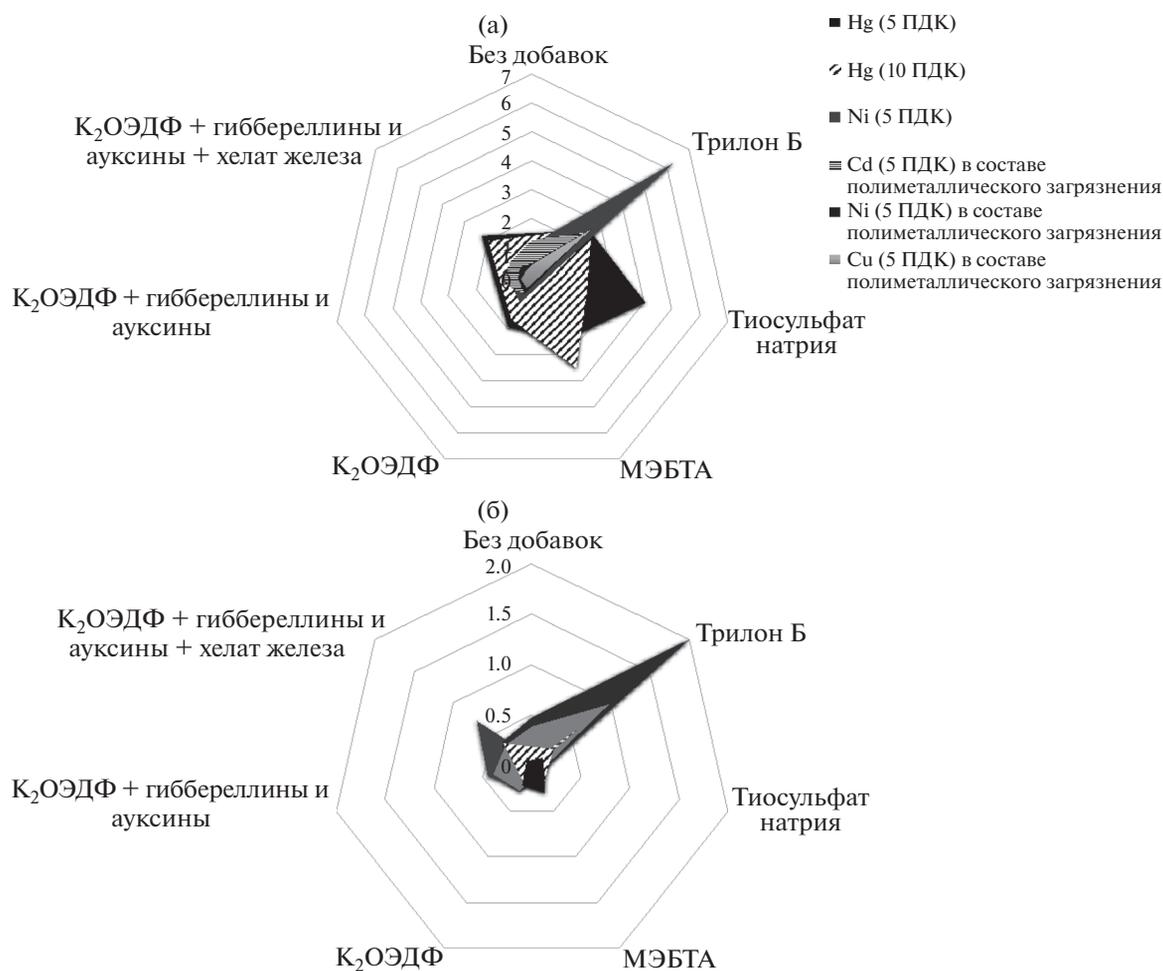


Рис. 3. Лепестковые диаграммы для проростков клевера ползучего белого в зависимости от вида загрязнения почв (ртуть – 5 и 10 ПДК, никель – 5 ПДК или полиметаллическое загрязнение, включающее в себя одновременное загрязнение медью – 5 ПДК, никелем – 5 ПДК и кадмием – 5 ПДК) и внесения различных химических добавок или их комбинаций: (а) – ВАФ; (б) – ТФ.

растений, проявление синергизма и антагонизма между элементами при поглощении и др.

Эффективность фитоэкстракции характеризуется совокупностью значений двух основных параметров – коэффициентом биоконцентрации (ВАФ) и коэффициентом транслокации (ТФ). Значение коэффициента ВАФ определялось согласно следующему соотношению:

$$\text{ВАФ}_{\text{total}} = \frac{C_{\text{Hg.shoots}} m_{\text{Hg.shoots}} + C_{\text{Hg.roots}} m_{\text{Hg.roots}}}{(m_{\text{Hg.shoots}} + m_{\text{Hg.roots}}) C_{\text{Hg.soil}}},$$

где $C_{\text{Hg.shoots}}$ – концентрация металла в наземных органах растений; $m_{\text{Hg.shoots}}$ – масса наземных органов растений; $C_{\text{Hg.roots}}$ – концентрация металла в корнях растений; $m_{\text{Hg.roots}}$ – масса корней; $C_{\text{Hg.soil}}$ – начальная концентрация металла в почве.

Коэффициент транслокации ТФ показывает степень переноса ионов металлов в наземные органы растений (стебли, листья) и определяется

как отношение концентрации поглощаемого вещества в наземной части растения к концентрации в корнях. На основании эмпирических данных принято, что при значении коэффициента транслокации $\text{ТФ} > 1$ в отношении поглощаемого элемента растение-фитоэкстрактор проявляет свойства гипераккумуляции.

На лепестковых диаграммах на рис. 3 представлены результаты сравнительного анализа коэффициентов ВАФ и ТФ для проростков клевера ползучего белого в зависимости от вида загрязнения почв, концентрации поллютантов и типа индуцирующих добавок.

На представленных лепестковых диаграммах хорошо видно, что при загрязнении почвы соединениями ртути наибольшее значение показателей ВАФ и ТФ обеспечивается при использовании МЭБТА и К₂ОЭДФ совместно с регуляторами роста и хелатом железа. При загрязнении почвы соединениями никеля и мультиметаллическими

композициями (Cd, Cu, Ni) максимальная интегральная эффективность, согласно полученным данным, достигается применением в качестве индуктора трилона Б. Значения коэффициентов ВАФ и ТФ, полученных при обработке фосфорсодержащим комплексом в виде калиевой соли оксиэтилендифосфоновой кислоты, существенно ниже, и, таким образом, характеризуют меньшую индуцирующую способность этого реагента для фитоэкстракции никеля и мультиметаллической композиции. Введение дополнительных обработок росторегуляторов и хелата железа повышает эффективность действия бисфосфоната.

В ряде случаев значение коэффициента ТФ для Cd было зафиксировано больше 1, на основании чего можно сделать вывод, что клевер белый ползучий потенциально обладает свойствами гипераккумуляции по отношению к этому металлу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате системного анализа представленного массива эмпирических данных, полученных в модельных условиях загрязнения при различных параметрах индуцирующего воздействия, можно сделать следующие выводы:

– добавки тиосульфата натрия, МЭБТА и $K_2OЭДФ$ совместно с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа в ряде случаев оказывают положительное действие на рост и развитие растений; трилон Б оказывает выраженное негативное воздействие;

– биохимический анализ растений показал, что использование таких добавок, как тиосульфат натрия, МЭБТА и трилон Б, вызвало наибольшее отклонение в содержании микро- и макроэлементов, включая биогенные элементы; в то время как добавление $K_2OЭДФ$ практически не вызывает отклонений в элементном составе;

– наиболее эффективное действие на фитоэкстракцию оказывают МЭБТА и $K_2OЭДФ$ в комбинации с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа в случае фитоэкстракции ртути и трилон Б в случае фитоэкстракции никеля, кадмия и меди.

Таким образом, интенсификация фитоэкстракции тяжелых металлов как при моно-, так и при мультизагрязнениях определяется совокупностью следующих факторов: 1) химическая природа иона металла; 2) химическая природа хелатирующего реагента; 3) тип растения-фитоэкстрактора; 4) дополнительная обработка биоактивными реагентами; 5) концентрация загрязнителей и применяемых индукторов; 6) концентрация в почве сопутствующих элементов; 7) способ и технология обработки. Совместное применение хелатирующего агента и росторегулирующих соединений обеспечивает значимое увеличение поглощения ионов

металлов и увеличение коэффициентов биоаккумуляции и транслокации и, следовательно, интенсификации процесса. Наилучшие результаты можно достичь путем надлежащего подбора комбинации хелатирующего агента и росторегулирующих добавок, оптимизации концентрации и последовательности обработок.

Учитывая вышеизложенные заключения, авторами рекомендуется следующее. Рассмотреть возможность использования для фитоэкстракции ртути МЭБТА в более низких концентрациях и/или тиосульфат натрия в комбинации с регуляторами роста (гиббереллинами и ауксинами) и хелатом железа; для полиметаллического загрязнения, а также для загрязнений кадмием, никелем и медью совместное действие трилона Б с регуляторами роста и хелатом железа. $K_2OЭДФ$ авторы рекомендуют использовать в качестве добавки, обеспечивающей защиту наземных органов растений от поступления тяжелых металлов, что может быть полезно в сельском хозяйстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутепов А.М., Мешалкин В.П., Невский А.В. и др.* Экологические технологии: эксергетический анализ при проектировании водных ресурсосберегающих технологических систем // Инж. экол. 2002. № 1. С. 50.
2. *Makarova A.S., Meshalkin V.P., Klemeš J.J., Kudryavtseva E.I., Bulatov I.* Ecological and Economic Model of Performance Evaluation of the Companies Involved in the Responsible Care® Program // Chem. Eng. Trans. 2017. V. 61. P. 1477.
3. *Мешалкин В.П., Бутусов О.Б.* Эколого-экономическая оценка влияния металлургического комбината на природную среду приполярного района // Сев. рынок: форм. экон. порядка. 2014. № 3. С. 114.
4. *Nandillon R., Lahwegue O., Miard F., Lebrun M., Gailard M., Sabatier S., Battaglia-Brunet F., Morabito D., Bourgerie S.* Potential use of biochar, compost and iron grit associated with *Trifolium repens* to stabilize Pb and As on a multi-contaminated technosol // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 182. Article number 109432. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109432>
5. *Mu J., Hu Z., Huang L., Tang S., Holm P.E.* Influence of alkaline silicon-based amendment and incorporated with biochar on the growth and heavy metal translocation and accumulation of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) grown in multi-metal-contaminated soils // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. P. 2277. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2219-5>
6. *Ha N.T.H., Ha N.T., Nga T.T.H., Minh N.N., Anh B.T.K., Hang N.T.A., Duc N.A., Nhuan M.T., Kim K.-W.* Uptake of arsenic and heavy metals by native plants growing near Nui Phao multi-metal mine, northern Vietnam // Appl. Geochem. 2019. V. 108. Article number 104368. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104368>

7. Yu X.-Z., Wang D.-Q., Zhang X.-H. Chelator-induced phytoextraction of zinc and copper by rice seedlings // *Ecotoxicology*. 2014. V. 23. P. 749. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1188-8>
8. Lemmel F., Maunoury-Danger F., Fanesi A., Leyval C., Cébron A. Soil Properties and Multi-Pollution Affect Taxonomic and Functional Bacterial Diversity in a Range of French Soils Displaying an Anthropisation Gradient // *Microb. Ecol.* 2019. V. 77. P. 993. <https://doi.org/10.1007/s00248-018-1297-7>
9. Fedotov P.S. Estimating the bioavailability of trace metals/metalloids and persistent organic substances in terrestrial environments: Challenges and need for multi-disciplinary approaches // *Pure Appl. Chem.* 2014. V. 86. P. 1085. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0203>
10. Petruzzelli G., Grifoni M., Barbafieri M., Rosellini I., Pedron F. Sorption: Release Processes in Soil—The Basis of Phytoremediation Efficiency // *Phytoremediation* / Eds. Ansari A., Gill S., Gill R., Lanza G., Newman L. Cham: Springer, 2018. P. 91. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99651-6_3
11. Pandey J., Pandey U. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 148. P. 61. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0139-8>
12. Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V., Sparks D.L. Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies // *J. Environ. Qual.* 2007. V. 36. № 5. P. 1429. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0514>
13. Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction // *Biol. Plant.* 2014. V. 58. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10535-013-0382-5>
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. V. 80. № 4. P. 457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.020>
15. Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., Pishaeva K. The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of *Trifolium repens* L.: The role of K₂HEDP and plant growth regulators alone and in combination // *Sustainability*. 2021. V. 13. № 5. Article number 2432. <https://doi.org/10.3390/su13052432>
16. Makarova A.S., Nikulina E.A., Tsirulnikova N.V., Avdeenkova T.S., Pishaeva K.V., Glinushkin A.P., Podkovyrov I.Yu. Screening of various chemical additives, including S-containing complexions to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (*Trifolium repens* L.) // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 663. Article number 012041. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/663/1/012041>
17. ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. 2019.