

УДК 581.1+661.183.1

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОРБЕНТОВ В КЛОНАЛЬНОМ МИКРОРАЗМНОЖЕНИИ РАСТЕНИЙ

© 2024 г. А. Е. Меметова^{1,*}, Н. Р. Меметов¹, О. В. Захарова^{2,3}, И. А. Васюкова², А. А. Гусев^{2,3}

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

*E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2024 г.

После доработки 15.10.2024 г.

Принята к публикации 31.10.2024 г.

Биоуглеродные материалы привлекают к себе все больший интерес исследователей благодаря своим превосходным сорбционным свойствам и экологичности получения. Имея развитую внутреннюю поверхность, наноструктурные биоуглеродные материалы демонстрируют рекордные сорбционные характеристики. Одной из перспективных сфер применения таких сорбентов является биотехнология растений. Так, важной проблемой клонального микроразмножения *in vitro* является необходимость удаления токсичных для проростков метаболитов, в первую очередь фенольных соединений. Биоуглеродные сорбенты, включая нанобиоугли, продемонстрировали высокую эффективность адсорбции таких загрязнений, в том числе при введении в питательные среды для тканевой культуры растений. Изменение условий синтеза биоуглеродных наноматериалов напрямую влияет на их сорбционные характеристики, что открывает возможности для направленного получения оптимальных сорбентов для интенсификации и удешевления клонального микроразмножения растений. Вместе с тем сохраняется неопределенность в отношении сорбционных и иных свойств таких перспективных материалов, как биографен и его производные, при введении в качестве компонента в среды для культуры растительных тканей. Не до конца понятны механизмы адсорбции соединений фенола углеродными наноматериалами. Имеются опасения насчет рисков, связанных с воздействием наночастиц и наноматериалов на растения. Все эти вопросы требуют проведения дальнейших исследований.

DOI: 10.56304/S1992722324602003

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Биоуглеродные наноструктурные материалы
 2. Перспективы использования сорбционных свойств биоуглеродных наноструктурных материалов в клональном микроразмножении растений
 3. Возможные риски применения биоуглеродных наноструктурных материалов в клональном микроразмножении растений
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Биоуглеродные материалы — это углеродсодержащие твердые вещества, полученные из возобновляемого и экологически чистого сырья путем термохимической конверсии при высоких температурах в отсутствие кислорода или при его ограниченном количестве. Твердые фракции пи-

ролитического процесса, биоуглерод или биоуголь, приобретают все большее значение благодаря своей возобновляемой природе, структурному и морфологическому разнообразию и физико-химическим свойствам, сходным с обычными углеродными материалами, получаемыми из ископаемых ресурсов [1].

Биоуглеродные материалы приобрели широкую популярность в качестве адсорбентов благодаря своей низкой стоимости, термической стабильности и широкой доступности [2], а также широкой номенклатуре сырья: биомасса (листья, фруктовые косточки, скорлупа орехов, лигноцеллюлоза, древесина и т.д.), полимерные материалы (шины, пластмассы и т.д.) и другие материалы [3, 4].

Благодаря своим физико-химическим характеристикам, таким как удельная поверхность, размеры пор, общий объем пор, наличие и тип поверхностных функциональных групп, гидро-

фобность, биоугли способны эффективно адсорбировать токсичные (например, фенольные) соединения [5].

Материалы биомассы (прекурсоры для получения биоуглей) являются широкодоступным и возобновляемым ресурсом. Варьируя их, можно обеспечить “тонкую настройку” их физических и химических свойств, что делает их перспективными для адсорбции загрязняющих веществ, например ионов тяжелых металлов и органических соединений [6].

Углеродные материалы, полученные из биомассы, имеют несколько важных преимуществ по сравнению с современными углеродными материалами, получаемыми химическими методами, в том числе:

- экономическая эффективность: прекурсоры углеродных материалов, получаемых из биомассы, дешевы и широко распространены, в основном состоят из отходов животноводства, растениеводства, пищевых продуктов, а также микроорганизмов;

- формирование нанопористой структуры: скелет биомакромолекул сохраняется, поскольку карбонизация идет в токе инертного газа, образуя взаимосвязанные проводящие углеродные структуры с нанопорами;

- универсальность продуктов и обработки: различные виды биопрекурсоров могут быть преобразованы в углерод посредством набора типовых технологических операций, таких как карбонизация, активация и очистка;

- экологичность: по сравнению с химическими процессами синтеза углеродных материалов производство углерода из биомассы не требует условий высокого давления и агрессивных химикатов, поэтому оно более энергосберегающее и экологически чистое.

Биоуглеродные материалы имеют широкий спектр применений, например в композитных материалах, хранении и преобразовании энергии, а также в качестве сорбентов для восстановления окружающей среды [7].

Наиболее часто в качестве адсорбирующих веществ используют разнообразные нанопористые углеродные материалы (НУМ) [8]. Типичными представителями НУМ являются активированные угли (АУ), в том числе полученные из биомассы (биоугли) [9]. НУМ имеют очень тонкую сеть пор с большой площадью внутренней поверхности, на которой могут адсорбироваться многие вещества.

Одной из перспективных сфер применения таких сорбентов является биотехнология растений. Так, важной проблемой клонального микроразмножения *in vitro* является необходимость удаления токсичных для проростков метаболитов, в

первую очередь фенольных соединений. Способность НУМ, в частности АУ, сорбировать токсины давно используется при *in vitro*-культивировании растительных тканей [10]. Добавление НУМ в питательные среды является общепризнанной практикой, а его влияние на рост и развитие можно объяснить адсорбцией ингибирующих веществ в культуральной среде, снижением фенольного окисления или накопления бурого экссудата [11].

До настоящего времени в большинстве случаев в культуре *in vitro* для улучшения роста и развития растений использовался АУ, однако сегодня ученые концентрируют свои усилия на разработке наноструктурных биоуглей главным образом из-за их экономической эффективности и стабильности характеристик [12]. Кроме того, биоугли не уступают АУ, а иногда и превосходят их по своим адсорбционным свойствам [13], которые так важны в приложении микроразмножения растений *in vitro*.

Исследования нанобиоуглей все еще находятся в зачаточном состоянии, большинство предыдущих исследований были проведены только для изучения их свойств и функций в окружающей среде. В предлагаемом обзоре рассмотрены некоторые ключевые методы получения биоуглеродных наноматериалов, особое внимание уделено их эффективности в удалении токсических веществ, в частности фенольных соединений, которые могут образовываться в ходе клонального микроразмножения растений. Кроме того, показаны возможные риски применения биоуглеродных наноматериалов при культивировании растительных тканей *in vitro*.

1. БИОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Утилизация отходов биомассы различных отраслей промышленности представляет собой чистый и устойчивый способ в полной мере использовать биоресурсы и избежать потенциальных экологических рисков, связанных с неправильной утилизацией биомассы. Среди различных форм повторного использования — рациональное преобразование биомассы в наноструктурные материалы на основе углерода с добавленной стоимостью [14].

Получение биоуглей включает в себя два основных этапа, а именно карбонизацию биомассы в отсутствие кислорода с последующей активацией углерода для улучшения микроструктурных свойств.

Карбонизация — это процесс, при котором в результате термической обработки прекурсора в бескислородной среде происходит его обогащение углеродом за счет разложения органики и

удаления летучих веществ [15]. Удаление гетерогенных элементов приводит к образованию скелета, состоящего преимущественно из углерода, с простой пористой структурой и повышенным содержанием ароматических молекул. Образование ароматических молекул позволяет говорить о существовании пустых пространств, оставленных летучими функциональными группами и мостиковыми цепями, которые являются неотъемлемой частью пористого углерода [16]. После процесса карбонизации образуется углерод, имеющий низкие (недостаточные для адсорбции ингибирующих веществ) значения площади поверхности и объема пор. Существует множество важных параметров, существенно влияющих на свойства конечного продукта, такие как температура, время выдержки, скорость нагрева, атмосфера и давление, но температура карбонизации оказывает самое сильное влияние на свойства образующегося углерода [17]. Для получения карбонизата биоугля температура обычно составляет от 300 до 900°C, при этом процесс проводят в инертной атмосфере [18]. Во многих исследованиях установлено, что повышение температуры карбонизации обычно приводит к увеличению текстурных свойств (площадь поверхности, объем микропор), однако это увеличение сопровождается снижением выхода биоугля. Необходимо помнить, что оптимальная температура тесно связана с природой прекурсора. Так, в [19] сообщалось о пиролизе (карбонизации) рисовой шелухи при пяти различных температурах от 250 до 650°C. В ходе работы было установлено, что с повышением температуры карбонизации выход биоугля имел тенденцию к снижению с 65.44 до 8.76%, а площадь удельной поверхности — к увеличению с 7.64 до 11.15 м²/г.

От природы прекурсора зависят и текстурные свойства получаемого продукта, например проводилось исследование по карбонизации коры сосны и ивы при температуре 475°C. Были получены образцы с удельной площадью поверхности 19.4 и 8 м²/г (кора сосны) и объемом пор 0.207 и 0.012 м³/г (кора ивы). Также в [20] получен карбонизированный углерод из биомассы (при 500°C) с высоким содержанием целлюлозы (фильтровальная бумага, бамбуковые отходы и пустые грозди фруктов). Было установлено, что материал, полученный из бамбукового сырья, обладал большей площадью поверхности (293.46 м²/г), площадью микропор (234.72 м²/г) и объемом микропор (0.12 см³/г). Пустые грозди фруктов показали меньшие площади поверхности (263.24 м²/г) и микропор (223.42 м²/г) при объеме микропор 0.1 см³/г. Худшими характеристиками обладал материал, полученный с использованием фильтровальной бумаги (площадь поверхности 153.0 м²/г, площадь микропор 115.0 м²/г, объем микропор 0.06 см³/г).

Кроме того, в процессе получения биоугля следует учитывать размер частиц сырья. Так, в [21] исследовалось влияние размера частиц биомассы на структуру получаемого биоугля. Результаты показали, что удельная поверхность биоугля увеличилась с 240 до 566 м²/г при изменении размера частиц биомассы от <100 до 450–2000 мкм, а затем снизилась до 428 м²/г при размере частиц 0.5 см. Отметим, что, когда размер частиц слишком велик, затрудняется удаление летучих веществ за счет более длинного диффузионного пути, что может привести к закупорке пор. Кроме того, температура карбонизации влияет на размер частиц получаемого биоугля. Так, в [22] отмечалось, что биоуголь грубого помола и с высоким выходом получается из древесной биомассы, если для его термохимического процесса в инертной среде используется температура карбонизации от 500 до 550°C. Напротив, если желаемым материалом является мелкий биоуголь, в качестве сырья для карбонизации потребуются агроотходы с температурой разложения более 600°C.

Время карбонизации биомассы также влияет на характеристики конечного биоугля. Как правило, выход биоугля может снижаться с увеличением времени выдержки. Это связано с тем, что длительность выдержки приводит к непрерывному разложению и выделению летучих веществ в биомассе. Однако в [23] отмечалось, что существенной корреляции между выходом угля и временем пребывания не было. Следовательно, время пребывания не является важным фактором при определении выхода угля.

Установлено, что полученные в одну стадию (карбонизация) биоугли обладают неразвитой пористостью (особенно микропористостью) и малой удельной поверхностью, которые, как отмечалось, являются одними из ключевых параметров материала для эффективного его применения в качестве адсорбента токсичных веществ, в частности фенола [24]. Для улучшения указанных выше параметров проводится активация (физической или химической) с использованием специальной термической обработки, что в итоге способствует повышению эффективности адсорбции токсичных веществ. В частности, эта обработка приводит к расширению или созданию новых пор как микро-, так и мезоразмеров.

Физическая активация предполагает частичную газификацию сырья в присутствии газовой окислителей при температуре 800–1000°C, таких как пары воды, СО₂ или воздух (кислород) [25]. Избирательная реакция газа с атомами углерода приводит к увеличению пористости [17]. Развитие пористости биоугля, в частности капиллярной структуры, как непосредственного результата физической активации происходит за счет реакции газов-окислителей с аморфным углеродом.

Эти активирующие газы проникают во внутреннюю структуру поверхности прекурсора (биомассы), что приводит к открытию и расширению ранее недоступных пор и созданию новых [26]. Этот процесс представляет собой действие сложных механизмов, включающих в себя диффузию реагентов к поверхности углеродного материала и в поры, их хемосорбцию на поверхности, химические реакции и последующую десорбцию продуктов реакции. Кроме того, физическая активация способствует присутствию функциональных групп, содержащих атомы кислорода, таких как фенольные, кетоновые и карбоксильные группы [27].

Активация паром может улучшить структуру углеродных материалов. В процессе паровой активации пар может диффундировать в углеродные материалы и способствовать образованию большего количества пор [25].

Различные параметры активации паром, такие как температура и время реакции, имеют различный эффект [28].

Кислород является эффективным окислителем. Из-за высокой стоимости чистого кислорода для активации вместо кислорода обычно используют воздух [27].

Окисление воздухом может ввести в биоуголь новые функциональные группы. Однако процесс окисления приводит к небольшому уменьшению площади поверхности, что, вероятно, объясняется появлением новых функциональных групп, блокирующих поры. В [29] обнаружили, что после окисления воздухом микропоры биоугля обогащаются, а также вводятся О-группы, а удельная поверхность уменьшается.

Среди активирующих газов CO_2 считается одним из наиболее выгодных окислителей благодаря его способности создавать узкие микропоры большого объема [29]. В [30] сообщалось, что три вида биомассы активировали газом CO_2 . В результате полученные биоугли из пшеничной соломы и хвой обладали мезопористой структурой, а из персиковых косточек микропористой.

Химическая активация обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с физической активацией, таких как низкая температура (обычные температуры находятся в диапазоне 450–750°C) [31] и время активации [32], более высокий выход углерода [33], низкие энергетические и эксплуатационные затраты, более пористая, в частности микропористая, структура биоугля, необходимая для решения задач адсорбции загрязняющих веществ, токсичных для растений [34].

Химическая активация предполагает реакцию угля с химическими реагентами с последующей его термической обработкой в нейтральных условиях. Этот метод приводит к производству биоугля в диапазоне температур 450–900°C [33].

На развитие пористой структуры посредством химической активации влияют несколько факторов, включая тип биомассы, температуру и время активации, скорость нагрева, тип активирующего агента и массовое соотношение между прекурсором биоугля и активирующим агентом [35].

В связи с тем что химический активирующий агент играет важную роль в развитии пористости, массовое соотношение между активирующим агентом и прекурсором (биомассой) является решающим фактором, определяющим результат активации [31]. Таким образом, чем выше степень пропитки, тем больше удельная поверхность и средний размер пор, развивающихся в биоугле [31], хотя это оказывает обратное влияние на конечный выход продукта. Кроме того, широкие поры не способствуют высокой адсорбции ингибирующих веществ, в частности фенольных соединений.

Для достижения высокой адсорбции ингибирующих веществ биоуголь получают, используя различные химикаты для регулирования сети пор, которые делятся на три основных класса, а именно щелочные (KOH , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_3PO_4), кислые (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) и нейтральные (FeCl_3 , ZnCl_2 , K_2SO_4 , NaNH_2 , NH_4Cl) [36].

Анализ данных [37] показал, что KOH является наиболее эффективным активирующим агентом для получения НУМ с чрезвычайно высокой удельной поверхностью, объемом микропор и большим диапазоном выходов (в зависимости от прекурсора). Так, в [38] были получены НУМ из тремеллы, активированной KOH , обладающие высокой удельной поверхностью по теории Брунауэра–Эммета–Тейлера (БЭТ) (3760 $\text{m}_2/\text{г}$).

В последние годы было проведено несколько сравнительных исследований для оценки различных активирующих агентов для физической и химической активации биомассы. Благодаря выбору сырья (вид биомассы) и условий процесса порообразования (карбонизации и активации) можно изготовить адсорбент, который будет иметь оптимальную морфологию, пористость и химическое состояние поверхности для решения конкретных задач, в частности для эффективной адсорбции загрязняющих веществ, токсичных для растений.

Отметим, что среди множества углеродных наноструктур огромную популярность имеют графены. Беспрецедентные области применения и рыночный спрос на данные наноматериалы стимулируют разработку устойчивых, недорогих и экологичных источников углерода [38].

В настоящее время основные подходы к массовому получению графена формируются на нисходящем синтезе: расслаивании графена (например, посредством окислительно-восстановительного процесса, отделения жидкой фазы или

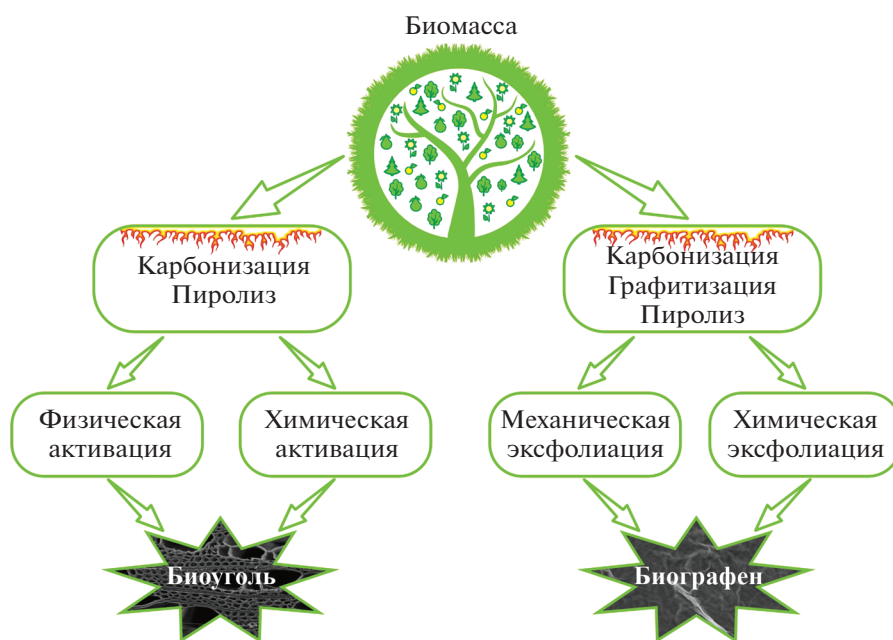


Рис. 1. Общая схема получения биоуглеродных наноструктурных материалов.

механического расслоения) [39, 40]. Однако эти подходы сталкиваются с рядом экологических проблем. Во-первых, они требуют интенсивного использования растворителей (таких как H_2SO_4 и KMnO_4), обработки ультразвуком или электрохимической обработки, что создает потенциальные риски для окружающей среды и здоровья [41]. Во-вторых, они являются энерго- и углеродоемкими, с углеродным следом до ~ 620 г эквивалента CO_2 (CO_2e) на грамм произведенного графена [42]. В-третьих, они сильно зависят от поставок природного графита, который может быть истощен в ближайшие несколько десятилетий, если его добыча будет осуществляться с ежегодным приростом в 5.6% [43]. Хотя графен можно производить из искусственного графита путем карбонизации и графитизации органических веществ, таких как нефтяной кокс. Искусственный графит оказывает гораздо большее воздействие на окружающую среду, чем природный графит [44]. Учитывая эти проблемы, были предприняты усилия по поиску более экологически чистого сырья, такого как остатки сельскохозяйственных культур, отходы пластмассы и выброшенные батарейки [45]. Учитывая, что биомасса в отличие от традиционного графита представляет собой инновационный и относительно неизученный реагент (прекурсор), изучение присущих ей свойств становится решающим для понимания ее влияния на последующие возможности полученных из нее материалов, в частности биографена.

Получение графена из биомассы состоит преимущественно из двух этапов: карбонизации и

графитизации [46]. В ходе синтеза биомассу сначала обезвоживают, а затем кристаллизуют при высокой температуре. В отличие от двумерных слоистых графеновых пластин, полученных традиционными способами (включая эпитаксиальный рост, эксфолиацию в жидкой фазе, электрохимическое расслоение, механическое расслоение и химическое осаждение из газовой фазы [47]), графен, полученный из биомассы, часто состоит из нанографеновых доменов, которые выровнены вместе, что обеспечивает разнообразные структуры, уникальные функциональные группы и замечательные свойства [45]. Для модификации исходной биомассы используются химическая активация, предварительная термическая обработка и атомное легирование. После карбонизации и графитизации исходной биомассы часто требуется отслаивание для получения однослойного или малослоистого графена. Для получения графена из графитизированной биомассы используют метод Хаммерса, расслаивание ультразвуком [48]. По количеству слоев определяют, является ли полученный биоуглеродный материал графитом (более 10 слоев), многослойным (от двух до десяти слоев) или однослойным графеном.

На рис. 1 представлены известные к настоящему времени схемы получения биоуглеродных наноструктурных материалов.

Отметим, что правильный подбор сырья и варьирование условий синтеза способны значительно влиять на сорбционные характеристики получаемых биоуглеродных материалов. Это от-

крывает возможности для направленного синтеза биоуглеродных наносорбентов с заданными свойствами, в том числе для решения биотехнологических задач.

2. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КЛОНАЛЬНОМ МИКРОРАЗМНОЖЕНИИ РАСТЕНИЙ

Клональное микроразмножение является современным инструментом получения растений, основанным на биотехнологиях. Этот метод является надежным и высокопродуктивным при воспроизводстве различных видов растений [49]. Однако при введении растений в культуру *in vitro* (в пробирке) возникает довольно серьезная проблема — ингибирование ростовых процессов экспланта токсическими веществами (например, фенольными соединениями), которые выделяются в среду в результате повреждения целостности растительных тканей и, как следствие, подавляют рост растений. Для снятия отрицательного воздействия фенольного окисления растительные ткани обрабатывают стабилизирующими веществами, а также используют различные сорбенты в качестве компонентов питательной среды.

НУМ часто используются в культуре тканей для улучшения роста и развития клеток и играют решающую роль в микроразмножении, прорастании семян растений, соматическом эмбриогенезе, культивировании пыльников, производстве синтетических семян, культивировании протопластов, укоренении, удлинении стебля, формировании луковиц и т.д. [10].

Положительные результаты применения АУ, в том числе биоуглей для адсорбции фенольных соединений, наблюдались во многих исследованиях [50, 51]. Адсорбционные способности НУМ обычно используются для снижения биодоступности химических веществ в почве и токсичности для окружающей среды *in vitro* [52].

В [53] предложен подход, который сочетает в себе использование культуры тканей растений *in vitro* и эффективную и устойчивую методологию адсорбции для экстракции полифенольных соединений из растительных экстрактов. Отмечено, что использование АУ обеспечивает экологически чистый способ удаления полифенолов из растительных экстрактов. Результаты их исследования показали, что полифенольные соединения из водного экстракта *Bryophyllum* могут успешно адсорбироваться на АУ (>99% при 7 мг АУ). Также по данным [54] АУ добавляют в культуральную среду для необратимой адсорбции токсинов, бурых экссудатов, метаболитов, фенольных ингибиторов и абсцизовой кислоты, а также для улуч-

шения аэрации. Кроме того, АУ оказывает различные стимулирующие воздействия, устойчиво высвобождая свои собственные природные вещества, а также адсорбированные питательные вещества, которые в конечном итоге становятся доступными для растущих культур [10].

НУМ имеют большое количество пор и активных мест связывания полифенолов и других соединений. В большинстве случаев замечено, что АУ способен контролировать потемнение, а также ингибирующие соединения [55]. Так, в [56] были получены адвентивные проростки из боковых почек, кончиков побегов, зародышей и кулочков ткани стебля и рахилл финиковой пальмы (*Phoenix dactylifera* L.), культивированных на среде, содержащей АУ. Отмечалось, что АУ способствовал удовлетворительному росту, уменьшая потемнение и ингибирование роста эксплантов.

В [57] проведена оценка способности к адвентивному укоренению *in vitro* микроразмноженных побегов молодых и взрослых эксплантов *Pinus pinaster* Ait. Было выявлено, что добавление АУ в среду для экспрессии ризогенеза улучшило общую способность укоренения зрелых эксплантов в среднем на 78%.

В последние годы биоуголь привлекает все большее внимание как потенциальное средство для улучшения почвы в условиях стресса. В [58] рассматривалось использование биоугля для смягчения засоленной почвы и оценивались уровни некоторых фитогормонов в проростках фасоли (*Phaseolus vulgaris* L.). При этом наблюдалось снижение концентрации Na, активности полиаминоксидазы, содержания полиаминов, абсцизовой кислоты, 1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты, жасмоновой кислоты в растениях, обработанных биоуглем. Также отмечалось, что биоуголь смягчал негативное воздействие солевого стресса на проростки фасоли за счет снижения концентрации Na, эндогенных гормонов стресса и улучшения гормонов роста.

Согласно [59] химические вещества, такие как фенольные кислоты, являются основными источниками накопления аутоксина или патогенов в почвах, что прямо или косвенно препятствует непрерывному выращиванию сельскохозяйственных культур. Биоуголь, приготовленный из древесной муки, пропитанной H_3PO_4 (1 : 1.5 по массе), и подвергнутый пиролизу при 400°C, продемонстрировал высокую адсорбционную способность по отношению к фенольным кислотам. Было выявлено, что рост сельдерея ускоряется с добавлением 0.3% (по массе) активированного биоугля к почвам, на которых выращивался монокультурный сельдерей. Считается, что причиной таких результатов может быть значительное снижение содержания водорастворимых феноль-

ных соединений более чем на 40% за счет их адсорбции биоуглем.

Согласно [60] биоуголь, полученный из отходов тепличных растений, обеспечивает системную устойчивость к фузариозной кроновой гнили и одновременно улучшает рост и физиологические параметры томатов до 63%.

В [50] показано, что добавление биоугля в питательную среду тополя белого (*Populus alba* L.) увеличивает сухую биомассу корней и количество корней на побег. Кроме того, было зафиксировано большее удлинение побегов, выращенных на субстрате, содержащем биоуголь, чем побегов, выращенных на средах без него. Предполагалось, что данные эффекты обусловлены адсорбцией таких молекул, как этилен, поскольку высокая концентрация этилена может ингибировать органогенез.

Влияние внесения биоугля в почву на рост и физиологию растений оценивалось в многочисленных тепличных и полевых исследованиях [61]. Известно, что добавление биоугля в почву оказывает благотворное влияние на плодородие почвы и, следовательно, на рост растений [62]. В свою очередь, его влияние на растения, культивируемые *in vitro*, исследовалось редко. Важными препятствиями, ограничивающими использование биоугля для производства растений, являются непредсказуемые изменения его свойств и неизвестная биотоксичность. Параметры синтеза конечного продукта должны быть подобраны таким образом, чтобы его свойства и параметры подошли для эффективного применения в микрочлониальном размножении растений. Исследование [61] подтвердило, что эффекты, оказываемые биоуглями в культуре *in vitro*, во многом зависят от вида и типа биоугля. Также отмечалось, что биоуголь можно использовать в качестве недорогой добавки к среде без ущерба для производства новых побегов, а также в качестве компонентов, способствующих образованию проростков и улучшающих реакцию на стресс.

В [63] биоуголь уменьшил выщелачивание питательных веществ (снижение на 11%) в культивационной среде, а также благоприятно повлиял на ее физические свойства.

Анализ данных, касающихся результатов исследований биографена в составе культуральных сред для микроклонирования растений, показал полное отсутствие работ по данной тематике. Имеется лишь незначительное количество исследований по оценке использования графена, полученного традиционным методом, в клональном микроразмножении растений. Например, показано повышение выживаемости (до 20%) микропроростков тополя сереющего (*Populus × canescens*) на ранних стадиях культивирования под действием оксида графена [64]. В [65] установле-

на эффективность данного наноматериала против фитопатогенов на стадии введения в культуру березы пушистой (*Betula pubescens*), а также отмечено увеличение приживаемости побегов на 25%.

Анализ исследований по оценке влияния графеноподобных материалов на растения подтверждает их перспективность в растениеводстве. Так, показано увеличение жизнеспособности и роста растений риса [66], всхожести семян томатов [67] и роста проростков кукурузы [68] в присутствии графена.

Таким образом, можно заключить, что замена АУ материалами из биомассы может стать эффективным подходом к созданию “недорогой технологии культуры растений”, направленным на снижение себестоимости единицы продукции растений без ущерба для качества растений [61]. Благодаря высокой адсорбционной способности этих материалов по отношению к различным загрязнениям, в частности соединениям фенола, возможно решить одну из наиболее важных задач *in vitro*-размножения растений, которая заключается в необходимости удаления агентов, ингибирующих рост микропроростков.

Отметим, что информации о влиянии биоуглеродных наноструктур на растения пока недостаточно. Хотя исследований, сообщающих об их потенциале во множестве сельскохозяйственных и экологических применений в рамках экономики замкнутого цикла, достаточно много. Таким образом, перспективность использования биоуглерода в биотехнологическом секторе в качестве компонента для питательной среды растений при микроклональном размножении не вызывает сомнений.

Однако биоуглеродные материалы, применяемые как добавки к питательной среде растений, должны обладать определенными структурными и текстурными параметрами для максимальной способности препятствовать потемнению питательной среды, снижая появление (адсорбируя) фенольных ингибиторов (соединений).

Принято считать, что ключевой характеристикой сорбентов, влияющей на величину адсорбции, является развитая внутренняя пористая структура (высокая удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам). Выше отмечено, что данные свойства биоуглей неразрывно связаны с составом сырья (биомассы). Так, высокопористый биоуголь, полученный из жома сахарного тростника, можно использовать в качестве эффективного и недорогого адсорбента для удаления 2,4,6-трихлорфенола из растворов [69]. В [70] отмечено, что потенциал биоугля, полученного из проса, листовых и хвойных пород, в удалении фенолов в основном связан с его микропористой поверхностью. В [71] биоуголь из рисовой соломы использовался для

снижения концентрации пентахлорфенола в фильтратах, полученных из загрязненных отходов, которые затем использовались для увеличения всхожести семян пшеницы. Биоуголь, полученный после пиролиза твердых биологических веществ городских сточных вод, эффективно удалил галогенированные фенолы [72].

Изучение потенциала биоугля, полученного из остатков обрезки виноградной лозы, в удалении целевых полифенольных соединений из экстрактов луковой шелухи [72] показало, что адсорбционная способность биоугля составила 20.8, 169, 12.1, 82.0, 7.22 мг/г для галловой кислоты, кверцетин-3,4'-диглюкозида, кверцетин-3-глюкозида, кверцетин-4'-глюкозида и изорамнетин-4-глюкозида соответственно.

В [73] получен биоуголь из листьев масличной пальмы с микропористой структурой и площадью поверхности по БЭТ 422 м²/г. Адсорбционная способность биоугля составила 62.89 и 67.41 мг/г по фенолу и дубильной кислоте соответственно.

В [74] рисовая солома была химически обработана и пиролизирована для получения эффективного адсорбента для удаления фенола из воды. Максимальная эффективность удаления фенола составила 96%.

В [75] получена достаточно высокая адсорбционная способность фенола 158.9 мг/г на биоугле из лигноцеллюлозных сельскохозяйственных отходов.

В [76] сообщалось о достижении адсорбционной способности по фенолу в 96.92 мг/г биоугля, полученного из отходов коры мангиевой акации (*Acacia mangium*).

Эффективность удаления фенола 60.25%, а также адсорбционная способность 15.93 мг/г наблюдались для сточных вод первичной очистки с помощью биоугля, полученного из листьев финиковых пальм [77].

Как было отмечено, химическая активация биоугля улучшает внутреннюю пористую структуру и, как следствие, повышает эффективность адсорбции. Так называемые модифицированные (активированные) биоугли могут быть получены путем обработки исходного сырья либо до, либо после пиролиза. В результате конечный продукт будет иметь увеличенную площадь поверхности, измененную химическую функциональность и центры адсорбции с высоким сродством к загрязнителям [78]. Так, в [79] получены биоугли из трех различных сельскохозяйственных отходов, а именно скорлупы фисташек (*Pistacia vera* L.), скорлупы пекана (*Carya illinoensis*) и древесных опилок с последующей их активацией с использованием КОН и FeCl₃. Результаты исследования эффективности удаления фенола из синтетических водных растворов показывают, что КОН является более эффективным модификатором био-

угля по сравнению с FeCl₃, поскольку он приводит к увеличению содержания углерода, пористости и площади поверхности, а также более высокой эффективности адсорбции фенола. Фенолы адсорбировались на КОН-модифицированных биоуглях в последовательности: скорлупа фисташек > скорлупа орехов пекан > опилки. Также результаты работы показали, что биоуголь, модифицированный КОН, демонстрирует самую высокую эффективность удаления фенола, которая достигает значения 76.6%. Отмечалось, что пористость и площадь поверхности являются основными параметрами, влияющими на свойства биоугля и определяющими его потенциал для применения адсорбции фенола.

В [80] использовались резиновые шины для синтеза активированного НУМ и тестирования его на адсорбцию фенола (18.12 мг/г). Кроме того, активированный КОН биоуголь, синтезированный из рисовой шелухи, был исследован на адсорбцию фенола. Площадь поверхности адсорбента по БЭТ составляла 2138 м²/г, а максимальная адсорбционная способность материала по фенолу — 200.5 мг/г [81].

Согласно результатам [82] биоуголь, полученный из каучуковой оболочки семян с помощью последующей активации КОН, может быть использован в качестве эффективного, но медленного адсорбента для удаления фенола из водных растворов. Максимальная адсорбционная способность биоугля составила 13.32 мг/г с эффективностью удаления фенола 97.21%.

Лучшая стратегия активации биоугля из пиролизической эвкалиптовой древесины для удаления фенолов из сточных вод нефтеперерабатывающих заводов заключалась в измельчении КОН и древесины в соотношении 3 : 1 с последующим отжигом при 800°C в атмосфере N₂ [83]. Адсорбционная способность биоугля составляла 308.9 мг/г, что объяснялось наличием микропор и большой площадью поверхности по БЭТ (2048 м²/г).

Результаты [84] показывают, что биоуголь, полученный из коровьего навоза и активированный КОН, проявил превосходную способность к адсорбции фенола — 98.8% (518 мг/г).

Еще одним перспективным наноструктурным сорбентом являются графен и его производные. Это связано с высокой площадью активной поверхности данных материалов и наличием различных функциональных групп [85]. Графен может быть получен термохимическим методом из биомассы или сельскохозяйственных отходов [86]. Аминная функционализация материалов на основе углерода широко распространена для удаления различных загрязнений из водных растворов [87]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению адсорбционных свойств графеноподобных материалов (графена,

оксида графена, восстановленного оксида графена) [88], исследования биографена в данной области весьма ограничены. Например, биографеновые пены с уникальной пористой структурой и высокой удельной поверхностью (до 805 м²/г) показали выдающуюся адсорбционную способность, составляющую 245 мг Cr(VI)/г (рН ≈ 7). Установлено, что данные пены способны снижать содержание Cr(VI) в воде ниже максимально допустимого уровня (0.05 мг/дм³) для потребления человеком (ВОЗ) [89]. Также результаты показали превосходную эффективность биографеновых пен при отделении органических растворителей и масел от воды в непрерывном процессе разделения нефти и воды, подтвердив эффективность разделения толуола и нефти на 99.1 и 98.8% соответственно.

Говоря о потенциале использования биографена для сорбции фенольных соединений, можно предположить его перспективность для решения данной задачи. Исследования его аналогов (графена, оксида графена, восстановленного оксида графена), полученных химическим способом, подтверждают данную гипотезу. Согласно [90] максимальная адсорбционная способность графена, полученного модифицированным методом Хаммерса, может достигать 28.26 мг/г при начальной концентрации фенола 50 мг/л, рН 6.3 и 285 К. В [91] была исследована адсорбция ряда фенольных соединений, содержащих 2-фенилфенол (PPE), бисфенол А (BPA), 4-изопропилфенол (IPE), 4-метилфенол (ME) и фенол (PE) на оксиде графена (GO) и восстановленном оксиде графена (RGO). Установлено, что адсорбционная способность RGO с более сильным π–π-взаимодействием выше, чем у GO, что было подтверждено с помощью измерений с использованием нафталинового зонда. Адсорбционная способность фенолов следующая: PE – 0.271 ммоль/г для GO и 0.483 ммоль/г для RGO < ME – 0.356 и 0.841 ммоль/г < IPE – 0.454 и 1.117 ммоль/г < BPA – 0.4 и 1.56 ммоль/г < PPE – 0.7 и 2.054 ммоль/г. Однако результаты [92], полученные путем количественного анализа адсорбции ароматических соединений в целом и фенольных соединений в частности с помощью полуэмпирических квантово-механических расчетов, противоречат утверждению, что π–π-взаимодействия являются доминирующими при адсорбции фенольных соединений на графите.

В табл. 1 представлена сводная информация об адсорбционных свойствах по фенольным соединениям некоторых углеродных материалов.

Таким образом, несмотря на значительные перспективы разработки и использования сорбентов на основе биографена, отсутствуют данные об изучении сорбции фенольных соединений

и сорбционных механизмов, что указывает на необходимость проведения исследований в этой области.

3. ВОЗМОЖНЫЕ РИСКИ ПРИМЕНЕНИЯ БИОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КЛОНАЛЬНОМ МИКРОРАЗМНОЖЕНИИ РАСТЕНИЙ

Интенсивное применение биоуглеродных наночастиц (НЧ) требует лучшего понимания их поведения в окружающей среде и влияния на рост и развитие растений. В то время как токсические эффекты искусственно получаемых углеродных наноматериалов, таких как углеродные НЧ, графен и его оксид, углеродные нанотрубки, фуллерены, достаточно хорошо изучены, воздействие различных типов биоуглеродных наноматериалов на биологические объекты, в том числе растения, практически не оценивалось. Известно, что биоуглеродные НЧ имеют значительно большую проникающую способность и подвижность в тканях растений в сравнении со своими микронными аналогами [93], что, вероятно, может привести к морфологическим или физиологическим нарушениям в тканях растений за счет наличия свободных радикалов и высокому окислительно-восстановительному потенциалу [94]. Например, в [95] исследовалось влияние шести типов НЧ биоугля на проращивание семян *in vitro*, а также рост и развитие растений риса, томата и тростника. Наночастицы были выделены путем ультразвуковой обработки и центрифугирования биоуглей, полученных пиролизом при различных температурах (300, 500 и 700°C) из рисовой соломы и древесных опилок. Согласно полученным результатам биоугольные НЧ оказывали стимулирующее действие на рост корней и побегов риса. Одновременно с этим они оказали ингибирующее действие на рост побегов тростника, что привело к снижению биомассы. Предполагались две причины – влияние фенольных соединений, образующихся в процессе пиролиза исходного сырья, и блокирование эпидермальных отверстий НЧ, приводящее к нарушению переноса воды и питательных веществ в наземные части растения.

Неоднозначные результаты наблюдались и при воздействии биоугольных НЧ, полученных пиролизом при 600°C из стебля острого перца на сеянцы огурцов. Показано, что при внесении биоугольных НЧ в концентрации 50 мг/л негативного эффекта не обнаружено, а при увеличении концентрации до 500 мг/л наблюдаются уменьшение биомассы корней и количества боковых корней, а также гиперплазия корневых волосков и увеличение их количества и длины, что свидетельствует о нарушении переноса воды от корней в наземные части растений [96].

Таблица 1. Адсорбционная способность по фенольным соединениям различных углеродных материалов

Наименование сорбента	Сырье	Метод получения	Сорбат	Эффективность, мг/г	Литература
Биоуголь	Хвойные породы древесины	Пиролиз 500°C, активация паром 800°C	Фенол	~100	[70]
Биоуголь	Обрезки виноградной лозы	Пиролиз 800°C	Галловая кислота	20.8	[72]
			Кверцетин-3,4'-диглюкозид	169	
			Кверцетин-3-глюкозид	12.1	
			Кверцетин-4'-глюкозид	82.0	
			Изорамнетин-4-глюкозид	7.22	
Биоуголь	Листья масличной пальмы	Пиролиз 550°C	Фенол	62.89	[73]
			Дубильная кислота	67.41	
Биоуголь	Рисовая солома	Пиролиз 800°C, активация КОН	Фенол	107.466	[74]
Биоуголь	Лигноцеллюлозные сельскохозяйственные отходы	Пиролиз 750°C, активация КОН	Фенол	158.9	[75]
Биоуголь	Кора мангиевой акации	Карбонизация 500°C, активация фосфорной кислотой	фенол	96.92	[76]
Биоуголь	Листья финиковых пальм,	Пиролиз 600°C	фенол	15.93	[77]
Биоуголь	Рисовая шелуха	Пиролиз 450°C, активация КОН	Фенол	200.5	[81]
Биоуголь	Каучуковая оболочка семян	Пиролиз 800°C, активация КОН	Фенол	13.32, 97.21%	[82]
Биоуголь	Эвкалиптовая древесина,	Пиролиз 800°C, активация КОН	Фенол	308.9	[83]
Биоуголь	Коровий навоз	Карбонизация 723 K, активация КОН	Фенол	518, 98.8%	[84]
Оксид графена	Графит	Модифицированный метод Хаммерса	Фенол	28.26	[90]
Оксид графена (GO)/восстановленный оксид графена (RGO)	Графит	модифицированный метод Хаммерса (GO)/метод химического восстановления (RGO)	Фенол	0.271/0.483 ммоль/г	[91]
			4-метилфенол	0.356/0.841 ммоль/г	
			4-изопропилфенол	0.454/1.117 ммоль/г	
			бисфенол А	0.4/1.56 ммоль/г	
			2-фенилфенол	0.7/2.054 ммоль/г	

Еще одним негативным фактором, влияющим на растения, являются образующиеся в процессе получения биоуглей и биоуглеродных НЧ полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [95, 97] и диоксины [98], обладающие высоким канцерогенным эффектом. В [97] показано, что биоугли, полученные путем пиролиза из различного растительного материала, включая трост-

ник, стебли кунжута, сосновую хвою, соевую солому и древесину кипариса, особенно полученные при невысоких температурах, имеют высокие значения коэффициента токсичной эквивалентности. Кроме того, в экспериментах на моркови, шпинате, китайской капусте, пакче, водяном шпинате, салате и редисе показано, что выделяемые корнями растений естественные

экссудаты активизируют высвобождение ПАУ, приводя к значительному повышению их концентрации в тканях растений, что представляет потенциальный риск для здоровья человека. Коэффициент токсичной эквивалентности превышал допустимые значения во всех тест-объектах.

Кроме того, увеличение количества таких наноструктур в окружающей среде, даже несмотря на их биологическое происхождение, может быть сопряжено с рисками из-за их высокой сорбционной способности по отношению к потенциально токсичным для растений веществам, включая тяжелые металлы [99]. Так, в [94] обнаружили, что добавление в гидропонную систему биоугольных НЧ, полученных пиролизом при температурах 300, 400, 500 и 600°C из рисовой шелухи в концентрации 100 мг/л, снижает фитотоксичность Cd^{2+} в растениях риса. Однако повышенная антиоксидантная активность ферментов в растениях риса в присутствии биоугольных НЧ указывает на то, что за счет высокой поверхностной реактивности, вызванной наличием свободных радикалов на поверхности, НЧ могут вызывать окислительный стресс в растениях.

Для сравнения эффективности биоугля и искусственных углеродных НЧ в качестве сорбентов в условиях Си-стресса при проращивании семян кукурузы (*Zea mays* L.) и оценки влияния на рост растений и усвоение питательных веществ были проведены эксперименты *in vitro*. Результаты показали, что углеродные НЧ и биоуголь стимулировали прорастание семян кукурузы и рост побегов, однако механизмы влияния оказались разными. Углеродные НЧ значительно увеличили поглощение растениями Cu^{2+} , в то время как биоуголь ингибировал поглощение растениями Cu^{2+} . Анализ полученных результатов показывает, что углеродные НЧ снижают Си-стресс в основном за счет повышения активности антиоксидантных ферментов, повышения фотохимической эффективности растений и увеличения поглощения растениями N и K, в то время как биоуголь снижает биодоступность и поглощение Cu^{2+} в растениях [99].

Известны данные о негативном действии химически полученного графена [100], однако его биоуглеродный 2D-пластиноподобный наноструктурный аналог, полученный путем одноэтапной карбонизации при 800°C из биомассы *Periconia* sp., оказал положительный эффект на прорастание семян и рост растений маша [101]. Положительные результаты были продемонстрированы и при использовании НЧ сажи, полученной при сгорании свечного воска, в качестве стимулятора всхожести семян и энергии прорастания томата *S. lycopersicum* [102].

Ввиду противоречивости получаемых экспериментальных данных биоуглеродные НЧ представляют определенный экологический риск для растений. Для объективной оценки степени риска необходимы дальнейшие исследования, причем не только в лабораторных условиях, но и в естественной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биоуглеродные материалы привлекают к себе все больший интерес исследователей благодаря своим превосходным сорбционным свойствам и экологичности получения. В силу развитой внутренней поверхности наноструктурные биоуглеродные материалы демонстрируют рекордные сорбционные характеристики.

Одной из перспективных сфер применения таких сорбентов является биотехнология растений. Так, важной проблемой клонального микроразмножения *in vitro* является необходимость удаления токсичных для проростков метаболитов, в первую очередь фенольных соединений. Биоуглеродные сорбенты, включая нанобиоугли, продемонстрировали высокую эффективность адсорбции таких загрязнений, в том числе при введении в питательные среды для тканевой культуры растений. Изменение условий синтеза биоуглеродных наноматериалов напрямую влияет на их сорбционные характеристики, что открывает возможности для направленного получения оптимальных сорбентов для интенсификации и удешевления клонального микроразмножения растений.

Вместе с тем сохраняется неопределенность в отношении сорбционных и иных свойств таких перспективных материалов, как биографен и его производные, при введении в качестве компонента в среды для культуры растительных тканей. Не до конца понятны механизмы сорбции соединений фенола углеродными наноматериалами. Имеются опасения насчет рисков, связанных с воздействием НЧ и наноматериалов на растения. Все эти вопросы требуют проведения дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1023080200005-3-1.6.19 Фундаментальные основы формирования взаимодействий синтетических высокодисперсных частиц с микроорганизмами и растениями).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohanty A.K., Vivekanandhan S., Das O. et al. // Nat. Rev. Methods Primers. 2024. V. 4. P. 19.
<https://doi.org/10.1038/s43586-024-00297-4>

2. Sayari A., Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R. // Biochem. Eng. J. 2011. V. 171. P. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>
3. Ochedi F.O., Liu Y., Adewuyi Y.G. // Process Saf. Environ. Prot. 2020. V. 139. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.036>
4. Suhas, Gupta V.K., Carrott P.J.M. et al. // Bioresour. Technol. 2016. V. 216. P. 1066.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
5. Chiang Y.-C., Juang R.-S. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 71. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.014>
6. Szczęśniak B., Phuriragpitikhon J., Choma J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 18464.
<https://doi.org/10.1039/D0TA05094F>
7. Mohanty A.K., Vivekanandhan S., Das O. et al. Nat. Rev. Methods Primers. 2024. V. 4. P. 19.
<https://doi.org/10.1038/s43586-024-00297-4>
8. Pugachev A.M., Bikmetova K.R., Smirnova Y.S. // Nat. Syst. Res. 2021. V. 11. P. 39.
<https://doi.org/10.15688/nsr.jvolsu.2021.3.6>
9. Goel C., Mohan S., Dinesha P. // Sci. Total Environ. 2021. V. 798. P. 149296.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149296>
10. Thomas T.D. // Biotechnol. Adv. 2008. V. 26. P. 618.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.08.003>
11. Ebert A., Taylor H.F. // Plant Cell Tiss. Organ Cult. 1990. V. 20. P. 165.
<https://doi.org/10.1007/BF00041877>
12. Hamadeen H.M., Elkhatib E.A. // J. Water Process Eng. 2022. V. 47. P. 102703.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102703>
13. Jiang M., He L., Niazi N.K. et al. // Biochar. 2023. V. 5. P. 2.
<https://doi.org/10.1007/s42773-022-00201-x>
14. Zhang M., Li P., Wu D. // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 2020.
15. Malini K., Selvakumar D., Kumar N.S. // J. CO2 Utilization. 2023. V. 67. P. 102318.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102318>
16. Marques S.C.R. Different approaches to the development and use of carbon materials for water treatment purposes. Diss. University of Lisbon, 2017.
17. Sevilla M., Ferrero G.A., Fuertes A.B. // Nanoporous Materials for Gas Storage / Eds. Kaneko K., Rodríguez-Reinoso F. Singapore: Springer Singapore, 2019. P. 287.
18. Zhang Y., Cui Y., Chen P. et al. // Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches / Eds. Taherzadeh M.J. et al. Elsevier, 2019. P. 193.
19. Yang C., Liu J., Lu S. // Geoderma. 2021. V. 397. P. 115097.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115097>
20. Isahak W., Hisham M., Yarmo A. // E-J. Chem. 2013. P. 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/620346>
21. Wang Y., Chang H., Ma T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2022. V. 169. P. 110845.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110845>
22. Jamiu Mosebolatan J. // Recent Perspectives in Pyrolysis Research / Eds. Mattia B., Mauro G. Rijeka: IntechOpen, 2021. Ch. 7.
23. Zhao B., O'Connor D., Zhang J. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 174. P. 977.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.013>
24. Nie L., Mu Y., Jin J. et al. // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 2303.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012>
25. Sajjadi B., Chen W.-Y., Egiebor N. // Rev. Chem. Eng. 2018. P. 35.
<https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>
26. Dalai A., Azargohar R. // ACS Symp. Ser. 2007. V. 954. P. 463.
27. Petrovic B., Gorbounov M., Masoudi Soltani S. // Carbon Capture Sci. Technol. 2022. V. 3. P. 100045.
<https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100045>
28. Muthmann J., Bläker C., Pasel C. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 309. P. 110549.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110549>
29. Suliman W., Harsh J.B., Abu-Lail N.I. et al. // Biomass Bioenergy. 2016. V. 85. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.030>
30. Kozyatnyk I., Oesterle P., Wurzer C. et al. // Bioresour. Technol. 2021. V. 340. P. 125561.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125561>
31. Panwar N.L., Pawar A. // Biomass Convers. Biorefin. 2022. V. 12. P. 925.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00870-3>
32. Fu K., Yue Q., Gao B. et al. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2017. V. 529. P. 842.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.064>
33. Gao Y., Yue Q., Gao B. et al. // Sci. Total Environ. 2020. V. 746. P. 141094.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>
34. Kwiatkowski M., Gómez-Delgado E., Nunell G.V. et al. // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 15301.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-19383-2>
35. Asadullah M., Jahan I., Ahmed M.B. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. P. 887.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.019>
36. Illingworth J.M., Rand B., Williams P.T. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 235. P. 107348.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107348>
37. Igalavithana A.D., Choi S.W., Dissanayake P.D. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 391. P. 121147.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121147>
38. Guo N., Li M., Sun X. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 399.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.054>
39. Moon J.Y., Kim M. // Sci. Adv. 2020. V. 6. P. eabc6601
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abc6601>
40. Saha S., Lakhe P., Mason M.J. et al. // npj 2D Mater. Appl. 2021. V. 5. P. 75.
<https://doi.org/10.1038/s41699-021-00255-8>
41. Ye R., Tour J. // ACS Nano. 2019. V. 13.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06778>
42. Cossutta M., McKechnie J., Pickering S.J. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 5874.
<https://doi.org/10.1039/C7GC02444D>

43. Mayyas A., Steward D., Mann M. // *Sustain. Mater. Technol.* 2019. V. 19. P. e00087.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087>
44. Zhao L., Ding B., Qin X.Y. et al. // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. P. 2106704.
<https://doi.org/10.1002/adma.202106704>
45. Kong X., Zhu Y., Lei H. et al. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 399. P. 125808.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125808>
46. Zhou Y., He J., Chen R. et al. // *Mater. Today Sustain.* 2022. V. 18. P. 100138.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100138>
47. Vs N., T R., Kempahanumakkagari S. et al. // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2023. V. 14. P. 100386.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100386>
48. Abbas A., Mariana L.T., Phan A.N. // *Carbon.* 2018. V. 140. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.016>
49. Hasnain A., Naqvi S.A.H., Ayesha S.I. et al. // *Front. Plant Sci.* 2022. V. 13.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1009395>
50. Di Lonardo S., Vaccari F.P., Baronti S. et al. // *Plant Growth Regul.* 2013. V. 69. P. 43.
<https://doi.org/10.1007/s10725-012-9745-8>
51. Zarei M., Salehi H., Jowkar A. // *Trees.* 2020. V. 34. P. 637.
<https://doi.org/10.1007/s00468-019-01945-z>
52. Rivenbark K.J., Fawkes L.S., Nikkhah H. et al. // *Environ. Pollut.* 2024. V. 347. P. 123762.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123762>
53. García-Pérez P., Losada-Barreiro S., Gallego P.P. et al. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 14830.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51322-6>
54. Bhojwani S., Dantu P. // *Plant Tissue Culture: An Introductory Text.* India: Springer, 2013. 287 p.
https://doi.org/10.1007/978-81-322-1026-9_19
55. Das D., Rahman A. // *Adv. Anthropol.* 2016. V. 06. P. 73.
<https://doi.org/10.4236/aa.2016.64008>
56. Tisserat B. // *J. Exp. Bot.* 1979. V. 30. P. 1275.
<https://doi.org/10.1093/jxb/30.6.1275>
57. Dumas E., Monteuiis O. // *Plant Cell Tiss. Organ Cult.* 1995. V. 40. P. 231.
<https://doi.org/10.1007/BF00048128>
58. Shimira F., Taskin H. et al. // *Agricultural practices and sustainable management in Türkiye.* Iksad Publishing House, 2022. P. 93.
59. Lin C.-C., Liu Y.-T., Chang P.-H. et al. // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 348. P. 119316.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119316>
60. Jaiswal A.K., Alkan N., Elad Y. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 13934.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70882-6>
61. Wiszniewska A., Dziurka K., Dziurka M. et al. // *Plant Cell Tissue Organ Cult.* 2023. V. 152. P. 45.
<https://doi.org/10.1007/s11240-022-02387-1>
62. Polzella A., De Zio E., Arena S. et al. // *Plant Biosyst.* 2018. V. 153. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/11263504.2018.1527794>
63. Nemat M.R., Simard F., Fortin J.-P. et al. // *Vadose Zone J.* 2015. V. 14. P. vzj2014.2006.0074.
<https://doi.org/10.2136/vzj2014.06.0074>
64. Zakharova O., Kolesnikova E., Muratov D.S. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 693. P. 012037.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012037>
65. Zakharova O., Kolesnikova E., Muratov D. et al. // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 595. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/595/1/012010>
66. Nair R., Mohamed M.S., Gao W. et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. P. 2212.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5775>
67. Zhang M., Gao B., Chen J. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2015. V. 17. P. 78.
<https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9>
68. Ren S., Rong P., Yu Q. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 11940.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.089>
69. Mubarik S., Saeed A., Athar M.M. et al. // *J. Industr. Eng. Chem.* 2016. V. 33. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.029>
70. Han Y., Boateng A.A., Qi P.X. et al. // *J. Environ. Manag.* 2013. V. 118. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.01.001>
71. Lou L., Wu B., Wang L. et al. // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. P. 4036.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.010>
72. Oh S.Y., Seo Y.D. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016. V. 23. P. 951.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4201-8>
73. Lawal A.A., Hassan M.A., Ahmad Farid M.A. et al. // *Environ. Pollut.* 2021. V. 269. P. 116197.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>
74. Bhatia D., Saroha A.K. // *J. Water Process Eng.* 2024. V. 59. P. 105003.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105003>
75. El-Bery H.M., Saleh M., El-Gendy R.A. et al. // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 5499.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-09475-4>
76. Zhang F., Zhang S., Chen L. et al. // *Industr. Crops Prod.* 2021. V. 160. P. 113157.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113157>
77. Fseha Y.H., Shaheen J., Sizerici B. // *Emerg. Contam.* 2023. V. 9. P. 100202.
<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.100202>
78. Wang S., Gao B., Li Y. et al. // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 181. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.044>
79. Komnitsas K.A., Zaharaki D. // *Front. Environ. Sci.* 2016. V. 4.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00026>
80. Saleh T.A., Adio S.O., Asif M. et al. // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 182. P. 960.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.242>
81. Fu Y., Shen Y., Zhang Z. et al. // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 646. P. 1567.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.423>
82. Obanla O.R., Hestekin J.A., Ojewumi M.E. et al. // *Results Eng.* 2023. V. 20. P. 101584.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101584>
83. Singh R., Dutta R.K., Naik D.V. et al. // *Environ. Chall.* 2021. V. 5. P. 100353.
<https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100353>

84. Jain M., Khan S.A., Sahoo A. et al. // Bioresour. Technol. 2022. V. 352. P. 127030.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127030>
85. Ghadiri S.K., Alidadi H., Tavakkoli Nezhad N. et al. // PLoS One. 2020. V. 15. P. e0231045.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231045>
86. Ghadiri S.K., Nasseri S., Nabizadeh R. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 1111.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.122>
87. Ren Z., Xu X., Wang X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.079>
88. Shi X., Cheng C., Peng F. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 364. P. 119967.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119967>
89. Krebsz M., Pasinszki T., Tung T.T. et al. // Chemosphere. 2021. V. 263. P. 127790.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127790>
90. Li Y., Du Q., Liu T. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1898.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.021>
91. Wang X., Hu Y., Min J. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1950.
<https://doi.org/10.3390/app8101950>
92. Húmpola P., Odetti H.S., Albesa A.G. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 359.
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.4.359>
93. Sultan H., Li Y., Ahmed W. et al. // J. Environ. Manag. 2024. V. 355. P. 120448.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120448>
94. Yue L., Lian F., Han Y. et al. // Sci. Total Environ. 2019. V. 656. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.364>
95. Zhang K., Wang Y., Mao J. et al. // Environ. Pollut. 2020. V. 256. P. 113409.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113409>
96. Liu G., Pan M., Song J. et al. // Sci. Total Environ. 2022. V. 804. P. 150233.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150233>
97. Wang J., Xia K., Waigi M.G. et al. // Environ. Int. 2018. V. 121. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.09.010>
98. Murtaza G., Ahmed Z., Eldin S.M. et al. // Separations. 2023. V. 10. P. 197.
99. Xin X., Farid G., Nepal J. et al. // Chemosphere. 2024. V. 355. P. 141745.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141745>
100. Zhang X., Cao H. // Nanomaterials (Basel). 2022. V. 12. P. 936.
<https://doi.org/10.3390/nano12060936>
101. Ganesan V., Hariram M., Vivekanandhan S. et al. // Nano LIFE. 2023. V. 13. P. 2350008.
<https://doi.org/10.1142/s1793984423500083>
102. Sembada A.A., Harada R., Maki S. et al. // Discov. Agric. 2024. V. 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s44279-024-00011-8>