

А.В. Вураско, И.Г. Первова, И.О. Шаповалова

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В БИОМАССЕ РАСТЕНИЙ И В МАТЕРИАЛАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Введение. В настоящее время загрязнение окружающей природной среды в результате хозяйственной деятельности человека является одним из наиболее значимых факторов, определяющих нормальное санитарно-гигиеническое состояние среды обитания человека, качество и безопасность сельскохозяйственной продукции. Растительный покров, создавая основную массу органического вещества биоценозов, играет роль базы для биогенной миграции химических элементов. По масштабам загрязнения и воздействию на биологические объекты тяжелые металлы занимают особое место среди загрязняющих веществ, так как активно участвуют в биологических процессах. Растения не только поглощают металлы техногенного происхождения, но также способны депонировать значительные количества металлов в фитомассе и, тем самым, временно выводить металлы из круговорота веществ в окружающей среде. Способность производителей аккумулировать тяжелые металлы может иметь огромное значение для фиторемедиации загрязненных территорий, в то же время способствуя повышению токсичности растительной продукции. Это обстоятельство определяет необходимость проведения эколого-химических исследований содержания металлов в биомассе растений и в материалах на их основе.

Цель данного исследования – проведение оценки состояния растительных сообществ городской среды, находящихся в условиях активного техногенного загрязнения, а также оценки качества фитомассы сельскохозяйственных растений, как перспективного сырья пищевого назначения, на основе установления степени загрязненности их металлами-экотоксикантами.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- провести оценку степени загрязненности почвы и растительности, произрастающей на ней, по содержанию цинка, свинца и меди в городской среде;

– определить количества металлов-экотоксикантов, входящих в состав фитомассы сельскохозяйственных растений, выращенных в различной техногенной обстановке, сравнить их с возможно-допустимыми концентрациями, выдать рекомендации о пригодности данной биомассы растений для получения растительной пищевой продукции.

Методика исследования. В первой серии исследования, на первом этапе, объектами исследования стали пробы почвы и листья с временным промежутком в три месяца (май–август) перед интенсивным ростом и опадом листьев. В условиях городской среды г. Екатеринбурга (обочина автодороги с интенсивным движением транспорта (расстояние от дороги 5–10 м) отбирались три точечные пробы (масса пробы почвы около 1 кг, масса пробы листьев около 0,5 кг).

Для увеличения информативности исследования листва на выбранной территории отбиралась с различных видов деревьев, характерных для произрастания в городской среде (тополь, береза, яблоня и т. д.).

Для определения тяжелых металлов в почве были приготовлены водные почвенные вытяжки трех проб образцов из первой группы (см. обозначение в табл. 4: ПВ1, ПВ2, ПВ3 соответственно). Навеску почвы, предварительно просеянную на сите (диаметр отверстия 1 мм), растворяли в 5-кратном объеме воды, выдерживали 5 мин и отфильтровывали до прозрачного раствора¹.

Определение содержания металлов проводили титриметрическим методом согласно стандартной методике².

Для определения тяжелых металлов в листве навеску проб образцов замачивали как в холодной (смыв с листьев – ЛХ), так и в горячей («экстракция» из листьев – ЛГ) воде (см. обозначение в табл. 5: ЛХ1, ЛГ1, ЛХ2, ЛГ2, ЛХ3, ЛГ3 соответственно). Выдерживали 10 минут, отфильтровывали до прозрачного раствора. Все растворы прозрачные, светло-желтые, имеютнейтральную среду.

Во второй серии исследования в качестве объектов интерес представляли солома, которая используется в качестве корма для крупного и мелко-

¹ О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения: Федер. закон РФ № 52-ФЗ от 30.03.1999 г.; Химический анализ почв: учеб. пособие / Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. СПб., 1995. 262 с.

² Методическое руководство для химического контроля за очисткой хозяйственно-бытовых сточных вод / ТЕКО. Екатеринбург, 1993. 560 с.

го рогатого скота, и плодовые оболочки, в которых непосредственно созревает зерно. В эксперименте исследовали солому и плодовые оболочки риса (Краснодарский край, 2019 г.), плодовые оболочки гречихи, солому овса (Челябинская область, 2018 г.). Компонентный состав растительного сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав недревесного растительного сырья

Chemical composition of non-wood plant raw materials

Компоненты, %	Солома		Плодовые оболочки	
	риса	овса	риса	гречихи
Целлюлоза, по методике Кюршнера–Хоффера ³	44,3±1	46,5±1	37,9±1	30,8±1
Лигнин (ГОСТ 11960)	22,5±0,2	17,6±0,2	30,5±0,2	35,2±0,2
Вещества, растворимые: в органических растворителях (ГОСТ 6841) в воде ³	6,2±0,5 3,0±0,5	3,4±0,5 3,2±0,5	1,8±0,5 13,3±0,5	2,4±0,5 9,4±0,5
Минеральные вещества (ГОСТ 1846)	14,2±0,05	6,2±0,05	17,9±0,05	3,8±0,05

Техническую целлюлозу из недревесного растительного сырья получали окислительно-органосольвентным способом в лабораторной реакторной системе LR-2-ST [Шаповалова и др., 2016; Shapovalova et al., 2017; Маслакова и др., 2017]. Первая стадия: обработка растительного сырья водным раствором NaOH при следующих условиях: жидкостный модуль – 1:10; концентрация NaOH – 1 н.; температура обработки – 90 °C; продолжительность подъема температуры – 20 мин; продолжительность щелочной обработки – 60 мин. По окончании обработки щелочной раствор сливался и приступали ко второй стадии без промежуточной промывки волокнистого материала.

Вторая стадия (окислительно-органосольвентная варка): обработка волокнистого продукта равновесной перуксусной кислотой (рПУК) при условиях: жидкостный модуль – 1:10; температура обработки – 90 °C; про-

³ Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

должительность подъема температуры – 20 мин; продолжительность обработки – 90 мин; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК:

- для плодовых оболочек риса и гречихи 0,8 г/г а.с.с.;
- для соломы овса и риса 0,4 г/г а.с.с.

Состав варочной композиции: рПУК; стабилизатор разложения пероксидных соединений (натриевая соль метилиминодиметиленфосфоновой кислоты и натриевая соль нитрилтриметиленфосфоновой кислоты) в количестве 0,01% от массы а.с.с; вода. Полученную техническую целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали и анализировали.

Исходное сырье и образцы технической целлюлозы проанализированы на содержание токсичных элементов методами оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ICP-OES) и массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Процедура подготовки проб путём микроволнового разрушения. Образцы приготовлены путем микроволнового разрушения на аппарате ETHOS 1 *Advanced Microwave Digestion System, Milestone*, Италия.

Образцы растительного материала (солома и плодовые оболочки) подготовлены в соответствии со стандартным разрушением образцов растительного происхождения. К навеске (около 0,5000 г) добавляли следующие реагенты: 7 мл концентрированной дистиллированной кислоты HNO₃ (65%) и 1 мл H₂O₂ (30%). Кюветы с навеской и раствором закрывали и устанавливали во вращающийся ротор микроволновой печи по температурной программе, включающей десятиминутное повышение температуры системы до 200 °C и дальнейшее поддержание системы при этой температуре в течение 10 мин.

Для целлюлозных материалов, полученных из соломы и шелухи, процедура подготовки проб заключается в следующем: к навеске образца (0,5000 г) добавляли 3 мл HNO₃ (65%) и 9 мл H₂O₂ (30%). Кюветы с навеской и раствором закрывали и устанавливали во вращающийся ротор микроволновой печи. Температурная программа следующая: первые 5 мин температура повышается до 90°C, затем в течение 10 мин поднимается до 140 °C, затем в течение 5 мин поднимается до 180 °C, следующие 10 мин поддерживается 180 °C.

По окончании микроволнового разрушения, как в первой, так и во второй серии, образцы фильтруют, удаляют нерастворимый остаток, разбавляют в мерной колбе объемом 50 мл. Подготовленные образцы хранят в холодильнике при 4 °C до момента записи на ICP-OES и ICP-MS.

Анализ образцов ICP-OES-методом. Данным методом определяли концентрацию макро- и микрокомпонентных образцов. Проанализированы следующие элементы: Al, Cu, Fe, Hg, Sr, Zn. Сделаны серии стандартных растворов в 2% (об./об.) HNO₃ в мерных колбах объёмом по 25 мл. Для расчета использовали стандартные калибровочные растворы: 10, 50, 100, 500, 1000 мкг/л; 5, 10, 25 мг/л. Длина волн эмиссионных линий, используемых для количественной оценки ICP-OES-методом: Al – 394,4, 396,1 нм; Fe – 238,2, 259,9 нм.

Анализ образцов ICP-MS-методом. Данным методом определены следующие элементы: As, Pb, Cr, Cd, Rb, Ce.

Сделаны серии стандартных растворов в 1% (об./об.) HNO₃ в мерных колбах по 25 мл. Концентрации элементов в стандартных калибровочных растворах взяты следующие: 1, 5, 10, 25, 50 мкг/л. Изотопы, используемые для количественной оценки элементов ICP-MS-методом: Cr – 52, As – 75, Rb – 85, Cd – 112, 114, Ce – 142. Результаты представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Для анализа готовили пробы из растительного сырья и технической целлюлозы путем микроволновой обработки [Вураско и др., 2018].

Таблица 2

Результаты анализа образцов растительного сырья ICP-OES-методом

Results of ICP-OES analysis of plant material samples

Элемент	Концентрация элемента в образце, мг/кг				Предел определения элемента в образце ICP-OES-методом	
	Плодовые оболочки		Солома			
	гречихи	риса	риса	овса		
Al	152,7±0,4	225,3±0,4	206,1±0,9	19,0±0,2	0,1	
Fe	104,0±0,2	99,1±0,2	222,0±1,5	51,8±0,1	0,001	
Zn	2,9±0,01	259,2±0,4	116,4±0,4	8,8±0,01	0,01	
Sr	2,6±0,02	21,1±0,03	74,0±0,3	18,9±0,1	0,01	
Cu	7,4±0,01	15,0±0,1	7,3±0,1	8,2±0,01	0,01	

Содержание ртути во всех видах сырья находится ниже предела определения элемента в образце.

Результаты исследования. Результаты исследования первой серии экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 3

Результаты анализа образцов растительного сырья ICP-MS-методом**Results of ICP-MS analysis of plant material samples**

Элемент	Концентрация элемента в образце, мкг/кг				Предел определения элемента в образце ICP-MS -методом	
	Плодовые оболочки		Солома			
	гречихи	риса	риса	овса		
Rb	29256±296	2203,3±44,4	3708,6±82,2	18698±417	0,7	
As	18,6±3,0	485,6±14,1	1680,4±34,7	30,9±11,9	2,0	
Pb	58,6±1,8	350,9±1,1	893,7±15,4	1632,0±18,3	3,7	
Cr	244,7±5,2	198,2±3,1	709,8±11,3	301,5±6,2	1,0	
Cd	6,8±0,7	90,6±2,8	45,2±1,4	28,6±1,3	0,2	
Ce	67,2±1,8	88,3±0,6	198,8±1,7	33,5±0,8	0,1	

Таблица 4

**Результаты определения содержания тяжелых металлов
в почвенных вытяжках****Results of the determination of heavy metals in soil extracts**

Проба	Элемент	M, мг/кг	ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка) ⁴
ПВ1	Zn	0,4±0,1	23,0
	Pb	2,3±0,1	6,0
	Cu	0,0	3,0
ПВ2	Zn	0,1±0,1	23,0
	Pb	0,9±0,1	6,0
	Cu	0,0	3,0
ПВ3	Zn	0,4±0,1	23,0
	Pb	1,9±0,1	6,0
	Cu	0,9±0,1	3,0

Примечание. Для приготовления почвенных вытяжек отбиралось 50 г почвы по сухому веществу согласно стандартной методике⁵.

⁴ О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения: Федер. закон РФ № 52-ФЗ от 30.03.1999 г.

⁵ Химический анализ почв: учеб. пособие / Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. СПб., 1995. 262 с.

Из данных табл. 4 следует, что в почвенных вытяжках присутствуют тяжелые металлы, однако в концентрациях, не превышающих соответствующие предельно допустимые значения.

Таблица 5

**Результаты определения содержания тяжелых металлов
в биомассе растений**

Results of the determination of heavy metals in plant biomass

Смыв				Экстракция горячей водой			
Проба	Элемент	M, мг/2 г*	M, мг/кг листвы	Проба	Элемент	M, мг/2 г*	M, мг/кг листвы
ЛХ1	Zn	0,005	2,7±0,1	ЛГ1	Zn	0,005	2,5±0,1
	Pb	0,011	5,7±0,1		Pb	0,031	15,5±0,1
	Cu	0,085	42,4±0,1		Cu	0,0	0,0
ЛХ2	Zn	0,007	3,7±0,1	ЛГ2	Zn	0,013	6,3±0,1
	Pb	0,031	15,5±0,1		Pb	0,032	15,8±0,1
	Cu	0,041	20,5±0,1		Cu	0,060	30,0±0,1
ЛХ3	Zn	0,006	3,2±0,1	ЛГ3	Zn	0,009	4,6±0,1
	Pb	0,013	6,7±0,1		Pb	0,032	16,1±0,1
	Cu	0,085	42,7±0,1		Cu	0,0	0,0

Примечание. Для экономии ресурсов и снижения степени разбавления определение содержания тяжелых металлов проводилось из 2 г абсолютно сухой биомассы растения.

Накопление тяжелых металлов за вегетационный период в листве может происходить двумя путями: при поступлении их с водным раствором минеральных веществ из почвы и при сорбции (оседании) на поверхности листьев из окружающего воздуха и осадков. Представленные в табл. 5 данные свидетельствуют о том, что адсорбированная пыль на поверхности листвы содержит достаточно значительные количества тяжелых металлов. При анализе смывов с поверхности листьев отмечены превышающие значения для соединений Pb в 1,1–2,6 раза, по сравнению с ПДК. Для соединений Cu превышение ПДК еще выше – в 6,8–14,2 раза. Однако для соединений цинка в смывах с листвы концентрации составляют всего 0,11–0,16 долей ПДК.

При обработке биомассы листьев горячей водой установлено, что в экстрактах содержание соединений свинца составляет 2,6–2,7 долей ПДК. Присутствие меди в большинстве образцов не обнаружено, а для соединений цинка – концентрации ниже значений ПДК.

Таким образом, в первой серии экспериментов проведена оценка состояния растительных сообществ городской среды, находящихся в условиях химического загрязнения. Отмечена достаточно высокая степень биоаккумуляции тяжелых металлов в биомассе растений (свинца и меди), что, в свою очередь, способно создать затруднения при их использовании в качестве сырья (наполнителей) при производстве различных материалов [Быкова и др., 2019; Змеева и др., 2019; Ершова и др., 2019]. Недопустимо скидывать подобный биоматериал в условиях городской среды и в жилых районах, оставлять опавшие листья в качестве удобрения на газонах вдоль дорог с интенсивным движением транспорта. При вывозе опавших листьев на полигоны нужно учитывать, что при перегнивании листьев произойдет накопление техногенных поллютантов в виде соединений цинка, меди и свинца в перегное [Попова и др., 2005].

Результаты исследования второй серии экспериментов – получение технической целлюлозы окислительно-органосольвентной варкой соломы и плодовых оболочек крупяных культур представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Выход и характеристики технической целлюлозы
из недревесного растительного сырья**

The yield and characteristics of technical cellulose from non-wood plant materials

Показатели варки	Солома		Плодовые оболочки	
	риса	овса	риса	гречихи
Выход технической целлюлозы, % от а.с.с.	57,2±0,5	56,2±0,5	55,9±0,5	53,4±0,5
Содержание лигнина, % от а.с. целлюлозы (ГОСТ 6841)	2,4±0,2	2,5±0,2	3,6±0,2	3,1±0,2
Зольность, % от а.с. целлюлозы, (ГОСТ 18461)	0,05±0,01	0,07±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01

Предложенный способ варки имеет две стадии: на первой стадии удаляется частично лигнин, полностью липиды и минеральные компоненты, на второй стадии (окислительно-органосольвентной варки) – основная часть

лигнина. В результате обработки в технической целлюлозе остается: 0,4 и 1,1% от исходного содержания золы для соломы риса и овса; 0,3 и 1,3% от исходного содержания золы для плодовых оболочек риса и гречихи. Выявлено, что эффективнее удаляются минеральные компоненты из сырья с высоким содержанием золы (солома и плодовые оболочки риса). Вероятно, это связано с особенностями локализации минеральных компонентов в этой агрокультуре [Вураско и др., 2015]. Результаты исследования на содержание элементов в полученном целлюлозосодержащем материале представлены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Результаты анализа образцов технической целлюлозы ICP-OES-методом**Results of ICP-OES analysis of technical cellulose samples**

Элемент	Концентрация элемента в образце, мг/кг				Предел определения элемента в образце ICP-OES-методом	
	Плодовые оболочки		Солома			
	гречихи	риса	риса	овса		
Al	40,4±0,1	65,7±0,1	233,1 ±0,9	10,3 ±0,1	0,1	
Fe	70,5±0,2	96,7±0,3	341,1±1,0	110,3 ±0,2	0,01	
Zn	59,5±0,3	13,9±0,02	7,2±0,01	7,2±0,01	0,01	
Sr	5,9±0,01	13,1±0,01	16,7±0,01	16,7±0,1	0,01	
Cu	3,3±0,01	13,5±0,01	3,1±0,01	3,1±0,01	0,01	

Содержание ртути во всех видах технической целлюлозы находится ниже предела определения элемента в образце.

Таблица 8

Результаты анализа образцов технической целлюлозы ICP-MS-методом**Results of ICP-OES analysis of technical cellulose samples**

Элемент	Концентрация элемента в образце, мкг/кг				Предел определения элемента в образце ICP-MS -методом	
	Плодовые оболочки		Солома			
	гречихи	риса	риса	овса		
Rb	162,2±3,5	112,8±2,7	315,4±3,7	54,2±1,4	0,7	
As	228,1±7,3	9,2±1,8	31,9±2,0	6,2±1,1	2,0	
Pb	2629,3±74,2	318,8±6,7	1312,8±38,6	37385,0±497,8	3,7	
Cr	4505,2±47,9	105,7±1,3	585,5±9,9	291,5±3,5	1,0	
Cd	20,3±0,7	18,8±0,9	19,4±0,6	17,5±0,9	0,2	
Ce	35,1±0,3	34,9±0,2	24,8±0,8	24,2±0,8	0,1	

Как видно из табл. 7 и 8, при получении технической целлюлозы из недревесного растительного сырья наблюдается либо уменьшение содержания элемента в растительном сырье, либо увеличение содержания за счет эффекта накопления или концентрирования.

Такие элементы, как Al, Hg, As, Cr, Cd, Sr, Cu (кроме соломы овса), Zn, Се при делигнификации вымываются из растительного сырья, и их содержание снижается, лишь в некоторых случаях оставаясь в пределах погрешности определения. Исключение составляют плодовые оболочки гречихи: в них соединения Hg, Sr, As, Cr, Cd накапливаются (концентрируются).

Содержание рубидия в образцах Челябинской области составляет 29000–37000 мкг/кг (шелуха гречихи и солома овса). При получении технической целлюлозы наблюдается снижение содержания Rb до 0,6% от исходного содержания для плодовых оболочек гречихи и до 0,3% от исходного содержания для соломы овса. Для образцов Краснодарского края исходное содержание Rb для плодовых оболочек риса составляет 2203,3 мкг/кг и 3708,6 мкг/кг для соломы риса и снижается в процессе делигнификации до 5,1 и 8,5% от исходного содержания соответственно.

При делигнификации растительного сырья наблюдается эффект накопления (концентрирования) свинца: для образцов Краснодарского края увеличение составляет 0–1,5 раза, для образцов Челябинской области – 23–45 раз. Эффект концентрирования при делигнификации характерен для цинка, хрома, мышьяка, кадмия и стронция, находящихся в плодовых оболочках гречихи, их содержание в технической целлюлозе увеличивается в 20,5, 18,4, 12,3, 2,3 и 2,3 раза соответственно. Целлюлоза из плодовых оболочек гречихи концентрирует в себе больше всего нежелательных соединений. Это может быть связано с тем, что культура гречихи содержит значительные количества окрашивающих, пигментных веществ, которые плохо поддаются делигнификации и отбелке [Материалы из нетрадиционных видов волокон, 2020].

Для технической целлюлозы из соломы, независимо от места произрастания, характерно сохранение соединений железа: увеличение составляет 1,5 раза (Краснодарский край) и 2,1 раза (Челябинская обл.). Из плодовых оболочек удаление соединений железа происходит не полностью: для гречихи снижение составляет до 68% от исходного, для риса – до 97% от исходного содержания.

Содержание свинца в целлюлозе из соломы овса и шелухи гречихи (Челябинская обл.) увеличивается при делигнификации в 22,3 и 44,5 раза соответственно.

В отношении сырья для пищевой продукции согласно СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» установлены нормативы, характеризующие его потребительские свойства и безопасность для человека (табл. 9).

Таблица 9

**Гигиенические нормативы качества и безопасности
продовольственного сырья и пищевых продуктов**

**Hygienic standards for the quality and safety of food raw materials
and food products**

Токсичные элементы	Допустимые уровни, не более	
	Зерно продовольственное, в т. ч. овес, гречиха, рис	Крупа, толокно, хлопья
Свинец	0,5 мг/кг	0,5 мг/кг
Мышьяк	0,2 мг/кг	0,2 мг/кг
Кадмий	0,1 мг/кг	0,1 мг/кг
Ртуть	0,03 мг/кг	0,03 мг/кг
Медь	10 (15 – гречиха) мг/кг	10 (15 – гречиха) мг/кг
Цинк	50 мг/кг	50 мг/кг
Цезий-137	80 Бк/кг	60 Бк/кг
Стронций-90	140 Бк/кг	100 Бк/кг

При сопоставлении полученных в настоящем исследовании данных (табл. 7 и 8) с установленными нормативами (табл. 9) следует сделать вывод о сохранении тенденции к бионакоплению и удержанию фитомассой таких токсичных элементов, как свинец, мышьяк, хром. Целлюлозосодержащие материалы, полученные из исследуемого растительного сырья, не следует рекомендовать для пищевого применения.

Выходы. Таким образом, в результате исследования интенсивности загрязнения токсичными металлами в условиях активной техногенной нагрузки растительных сообществ городской среды и фитомассы сельскохозяйственных растений установлено следующее:

- поверхность листьев деревьев, расположенных вдоль обочин автодороги с интенсивным движением транспорта, способна сорбировать соеди-

нения свинца с превышением 1,1–2,6 долей ПДК, соединения меди – 6,8–14,2 долей ПДК; для цинка – концентрация ниже значений ПДК;

– в экстрактах биомассы листьев (после обработки горячей водой) содержание соединений свинца составляет 2,6–2,7 долей ПДК, содержание цинка – не превышает предельно-допустимых значений, накопления соединений меди не обнаружено;

– при делигнификации недревесного растительного сырья за счет эффекта накопления больше всего концентрированию подвержены соединения Fe, Zn, Pb, Sr, As, Cr, Cd. Наибольшее количество поллютантов содержится в плодовых оболочках гречихи, а также в технической целлюлозе из них; при делигнификации плодовых оболочек риса для всех поллютантов концентрация снижается;

– эффективнее уделяются минеральные компоненты и поллютанты из сырья с изначально высоким содержанием золы (плодовые оболочки и солома риса), предположительно вследствие того, что большая часть тяжелых металлов входит в состав минерального компонента, а не в состав клеточной стенки;

– большее содержание тяжелых металлов, как в биомассе крупяных злаков, так и в технической целлюлозе из нее, наблюдается в растениях Челябинской области, по сравнению с Краснодарским краем;

– целлюлозосодержащие материалы, полученные из плодовых оболочек и соломы крупяных культур, не следует рекомендовать для пищевого применения без дополнительных исследований.

Библиографический список

Быкова О.В., Герасимова А.Д., Сафонова М.Е. Утилизация отходов лесопарковых зон для получения древесных и растительных пластиков // Международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов: матер. X Евраз. экон. форума молодежи. Екатеринбург: УРГЭУ, 2019. С. 22–26.

Вураско А.В., Симонова Е.И., Первова И.Г., Минакова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. № 2 (30). С. 21–32.

Вураско А.В., Шаповалова И.О., Петров Л.А., Стоянов О.В. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем: [обзор] // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 11. С. 49–56.

Ерикова А.С., Сафонова М.Е., Артёмов А.В., Савиновских, А.В., Бурындин, В.Г.
Исследование влияния хвои лиственницы сибирской на свойства древесного пластика без связующего // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. XV Всерос. науч.-техн. конф. Екатеринбург: УГЛТУ, 2019. С. 531–534.

Змеева А.И., Герасимова, А.Д. Получение древесного пластика без связующего на основе древесных отходов и опавшей листвы // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: матер. XV Всерос. науч.-техн. конф. Екатеринбург: УГЛТУ, 2019. С. 534–537.

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Маслаков П.А., Симонова Е.И., Вураско А.В. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 398–406.

Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения : моногр. / Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М., Резник А.С., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Симонова Е.И., Сиваков В.П., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Казаков Я.В., Севастьянова Ю.В., Коптяев В.В., Дернова Е.В., Канарский А.В., Дулькин Д.А., Щербак Н.В., Дубовый В.К.; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский государственный лесотехнический университет. Екатеринбург, 2020. 252 с.

Попова Л.Ф., Корельская Т.А. Роль почвы в накоплении тяжелых металлов и элементов питания растениями в условиях промышленного города // Вестник Поморского университета. 2005. № 2. С. 48–55. (Серия: Естественные и точные науки).

Шаповалова И.О., Симонова Е.И., Циликова А.О., Вураско А.В. Получение и свойства технической целлюлозы из рисовой шелухи, полученной в лабораторной реакторной системе LR-2-ST // Fundamental science and technology – promising developments X: Proceedings of the Conference. North Charleston, 12–13.12.2016, Vol. 1. North Charleston, SC, USA: Create Space, 2016. P. 105–107.

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., E. Kraus, L. Heinrich, H. Michael and Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk // Journal of Applied Polymer Science, Version of Record online. 29 sep 2017. DOI: 10.1002/app.45796 (1–9 pp.).

References

Bykova O.V., Gerasimova A.D., Safonova M.E. Utilizaciya othodov lesoparkovyh zon dlya polucheniya drevesnyh i rastitel'nyh plastikov. Mezhdunarodnyj konkurs nauchno-issledovatel'skih proektorov molodyh uchenyh i studentov. mater. X Evrazijskogo ekonomicheskogo foruma molo-dezhi. Ekaterinburg: URGEU, 2019, pp. 22–26. (In Russ.)

Ershova A.S., Safonova M.E., Artyomov A.V., Savinovskih A.V., Buryndin V.G.
Issledovanie vliyaniya hvoi listvennicy sibirsкоj na svojstva drevesnogo plastika bez svyazuyushchego. *Nauchnoe tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii:* mater. XV Vserossijskoj nauch.-tekhn. konf. Ekaterinburg: UGLTU, 2019, pp. 531–534. (In Russ.)

Maslakova T.I., Pervova I.G., Zhelnovach A.V., Maslakov P.A., Simonova E.I., Vurasko A.V. Sorbcionnye i fiziko-himicheskie harakteristiki cellyulozosoderzhashchih sorbentov, modifitsirovannyh getarilformazanami. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 398–406. (In Russ.)

Materialy iz netradicionnyh vidov volokon: tekhnologii polucheniya, svojstva, perspektivy primeneniya : monogr. / Smirnova E.G., Locmanova E.M., Zhuravleva N.M., Reznik A.S., Vurasko A.V., Driker B.N., Minakova A.R., Simonova E.I., Sivakov V.P., Pervova I.G., Maslakova T.I., Kazakov YA.V., Sevast'yanova Yu.V., Koptyaev V.V., Dernova E.V., Kanarskij A.V., Dul'kin D.A., SHCHerbak N.V., Dubovyj V.K.; Ministerstvo nauki i vysshego obrazovaniya Rossijskoj Federacii, Ural'skij gosudarstvennyj lesotekhnicheskij universitet. Ekaterinburg, 2020. 252 p. (In Russ.)

Popova L.F., Korel'skaya T.A. Rol' pochvy v nakoplenii tyazhelyh me-tallov i elementov pitaniya rasteniyami v usloviyah promyshlennogo goroda. *Vestnik Pomorskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tochnye nauki*, 2005, no. 2, pp. 48–55. (In Russ.)

Shapovalova I.O., Simonova E.I., Cilikova A.O., Vurasko A.V. Poluchenie i svojstva tekhnicheskoy cellyulozy iz risovoj shelushi, poluchennoj v laboratornoj reaktornoj sisteme LR-2-ST. *Fundamental science and technology – promising developments X: Proceedings of the Conference*. North Charleston, 12–13.12.2016, Vol. 1. North Charleston, SC, USA: Create Space, 2016, pp. 105–107. (In Russ.)

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., E. Kraus, L. Heinrich, H. Michael and Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk. *Journal of Applied Polymer Science*, Version of Record online. 29 sep 2017. DOI: 10.1002/app.45796 (1–9 p.).

Vurasko A.V., Simonova E.I., Pervova I.G., Minakova A.R. Resursosberegayushchaya tekhnologiya polucheniya tekhnicheskoy cellyulozy iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ya i oblasti ee primeneniya. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*, 2018, no. 2 (30), pp. 21–32. (In Russ.)

Vurasko A.V., Shapovalova I.O., Petrov L.A., Stoyanov O.V. Primenenie plodovyh obolochek risa v kachestve uglerod-kremnezemnyh poristykh materialov dlya kataliticheskikh sistem (obzor). *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 11, pp. 49–56. (In Russ.)

Zmeeva A.I., Gerasimova, A.D. Poluchenie drevesnogo plastika bez svyazuyushchego na osnove drevesnyh othodov i opavshej listvy. *Nauchnoe tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii*: mater. XV Vserossijskoj науч.-tekhn. konf. Ekaterinburg: UGLTU, 2019. S. 534-537. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 05.02.2021

Вурако А.В., Первова И.Г., Шаповалова И.О. Содержание металлов в биомассе растений и в материалах на их основе // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 234. С. 250–266. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.250-266

Проведена оценка биомассы растений на содержание металлов-экотоксикантов деревьев городской среды (береза, осина, яблоня) и биомассы крупяных культур и технической целлюлозы из нее. В качестве биомассы крупяных культур исследовали плодовые оболочки гречихи и солому овса (Челябинская область, 2018 г.), плодовые оболочки и солому риса (Краснодарский край, 2019 г.). Определение содержания металлов проводили титриметрическим методом, методами оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-OES) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Способ делигнификации окислительно-органосольвентный. Установлено, что поверхность листьев деревьев, расположенных вдоль автодорог, сорбирует соединения свинца с превышением 1,1–2,6 долей ПДК, соединения Cu – в 6,8–14,2 раза; для цинка концентрации – ниже значений ПДК. При горячей экстракции биомассы листьев установлено, что превышение содержания растворимых соединений свинца составляет 2,6–2,7 долей ПДК, для соединений цинка концентрации – ниже значений ПДК. Накопление соединений меди не обнаружено. При делигнификации недревесного растительного сырья за счет эффекта накопления больше всего концентрированию подвержены соединения Fe, Zn, Pb, Sr, As, Cr, Cd. Наибольшее количество поллютантов содержится в плодовых оболочках гречихи, а также в технической целлюлозе из них; при делигнификации плодовых оболочек риса для всех поллютантов концентрация снижается. Большее содержание тяжелых металлов, как в биомассе крупяных злаков, так и в целлюлозе из нее, наблюдается в растениях Челябинской области, по сравнению с Краснодарским краем. Эффективнее удаляются минеральные компоненты и металлы из сырья с изначально высоким содержанием золы (плодовые оболочки и солома риса). Видимо, большая часть тяжелых металлов входит в состав минерального компонента, а не в состав клеточной стенки. Целлюлозосодержащие материалы, полученные из плодовых оболочек и соломы крупяных культур, не следует рекомендовать для пищевого применения без дополнительных исследований.

Ключевые слова: поллютанты, экотоксикация, тяжелые металлы, органосольвентная делигнификация, биомасса, листья деревьев, плодовые оболочки, солома, крупяные злаки.

Vurasko A.V., Pervova I.G., Shapovalova I.O. Metals content in plant biomass and plant-based materials. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2021, is. 234, pp. 250–266 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.250-266

The assessment of plant biomass for the content of metals-ecotoxicants in trees of the urban environment (birch, aspen, apple) and the biomass of cereal crops and pulp (technical cellulose) from it was carried out. As the biomass of cereal crops, the following were studied: buckwheat hulls, oat straw (Chelyabinsk region, 2018); fruit husks and rice straw (Krasnodar Territory, 2019). The determination of the metal content was carried out by the titrimetric method, optical emission spectrometry (ICP-OES) and mass spectrometry (ICP-MS) methods with inductively coupled plasma. The oxidative-organosolvent method of delignification was used. It has been established that the surface of the leaves of trees located along the roads sorbs lead compounds with an excess of the maximum allowable concentration (MAC) by 1.1–2.6 times; Cu compounds – by 6.8–14.2 times; for zinc the concentration is below the MAC values. During hot extraction of leaf biomass, it was established that the excess of the content of soluble lead compounds is 2.6–2.7 times of the MAC, for zinc compounds – concentrations is below the MAC values. No accumulation of copper compounds was detected. During delignification of non-woody plant raw materials, due to the accumulation effect, the compounds of Fe, Zn, Pb, Sr, As, Cr, Cd are most susceptible to concentration. The greatest amount of pollutants is contained in buckwheat hulls, as well as in pulp from them; during delignification of rice hulls the concentration for all pollutants was decreasing. A higher content of heavy metals, both in the biomass of cereals and in pulp from it, was observed in the plants of the Chelyabinsk region, compared with the Krasnodar Territory; Mineral components and metals are more effectively removed from raw materials with an initially high ash content (fruit shells and rice straw). Apparently, most of the heavy metals are located in the mineral component, and not in the cell wall. Cellulose-containing materials obtained from fruit shells and straw of cereal crops should not be recommended for food use without additional research.

Keywords: pollutants, ecotoxication, heavy metals, organosolvent delignification, biomass, tree foliage, fruit shells, straw, cereals.

ВУРАСКО Алеся Валерьевна – заведующая кафедрой технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета, доктор технических наук, профессор.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: vurasko2010@yandex.ru

VURASKO Alesya V. – DSc (Technical), Professor of the department technology of pulp and paper industries and polymer processing of the Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail:
vurasko2010@yandex.ru

ШАПОВАЛОВА Ирина Олеговна – соискатель ученой степени/технолог ОАО «Уралбиофарм».

620100, ул. Куйбышева, д. 60, Екатеринбург, Россия. E-mail:
artistsky@yandex.ru

SHAPOVALOVA Irina O. – degree applicant/technologist Open Joint-Stock Company «Uralbiopharm».

620100. Kuibysheva street 60. Yekaterinburg. Russia. E-mail:
artistsky@yandex.ru

ПЕРВОВА Инна Геннадьевна – директор Химико-технологического института Уральского государственного лесотехнического университета, доктор химических наук, профессор.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail:
pervovaig@m.usfeu.ru

PERVOVA Inna G. – Director of the Institute of Chemical Technology of the Ural State Forest Engineering University, DSc (Chemical), professor.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: pervovaig@m.usfeu.ru