

АГРАРЕН УНИВЕРСИТЕТ – ПЛОВДИВ

ФАКУЛТЕТ ПО РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА И АГРОЕКОЛОГИЯ

КАТЕДРА „ХИМИЯ, ФИТОФАРМАЦИЯ И ЕООС”

МАРИЯ РАДКОВА ИХТЯРОВА

**Фиторемедиация на замърсени с тежки метали почви,
с растения от семейство *Asteraceae***

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
„Доктор” по научна специалност „Екология и опазване на
екосистемите”, професионално направление 4.4.

Научни ръководители

ПРОФ. Д-Р ВИОЛИНА АНГЕЛОВА

ДОЦ. Д-Р СТЕФАН КРЪСТЕВ

Пловдив, 2026 г

Дисертацията е с обем 148 страници и съдържа 21 таблици и 11 фигури. Цитираната литература включва 234 източника на латиница и 7 на кирилица.

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет на катедра „Химия, фитофармация и ЕООС“ при Факултета по растителна защита и агроекология на Аграрен университет – Пловдив.

Защитата на дисертацията ще се състои на 06.10.2026 г. от 13.00 часа в зала 114 на Факултета по растителна защита и агроекология, на открито заседание на научното жури, утвърдено със Заповед на Ректора РД-16-809 от 29.06.2026 г.

Рецензии от: проф. д-р Мариана Генова Дончева – Бонева
проф. дн Красимир Иванов Иванов

Становища от: проф. д-р Диана Атанасова Кирин
проф. д-р Екатерина Димитрова Павлова
доц. д-р Пенка Станчева Запрянова

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Аграрен университет – Пловдив, бул. „Менделеев“ № 12.

Моля, отзивите и бележките да се изпращат на адрес:
violina@au-plovdiv.bg

1 Увод

Антропогенното замърсяване на почвите с тежки метали представлява един от най-сериозните и дълготрайни екологични проблеми в глобален мащаб. То засяга както индустриално развитите, така и аграрните региони, като в България особен риск представляват териториите, разположени в близост до металургични предприятия, миннодобивни комплекси и индустриални зони. В тези райони се наблюдава продължително техногенно натоварване, което води до акумулация на елементи като Pb, Cd и Zn в почвения профил. Поради високата си химична устойчивост, липсата на биологична деградация и способността за дългосрочно задържане в почвата, тежките метали оказват хронично въздействие върху екосистемите.

Натрупването на тежки метали в почвите води до съществени нарушения в техните екологични функции, включително намаляване на микробиологичната активност, влошаване на почвеното плодородие и промени в химичния баланс. Особено съществен проблем представлява преносът на металите към растенията и включването им в трофичните вериги, което създава риск за здравето на животните и човека. В тази връзка бионаличността на металите се разглежда като ключов показател за реалната екологична опасност, тъй като определя степента на тяхното усвояване от живите организми.

Традиционните методи за ремедиация (изкопаване, почвено измиване, стабилизация и химична имобилизация) са ефективни, но са свързани с високи разходи, технологични ограничения и риск от нарушаване на почвената структура. Това обуславя необходимостта от разработване на алтернативни, устойчиви и екологично съвместими подходи за възстановяване на деградирани терени.

Фиторемедиацията се утвърждава като перспективна технология, основана на способността на растенията да извличат, стабилизират или ограничават подвижността на замърсителите в почвената среда. Методът се характеризира с относително ниска стойност, възможност за приложение *in situ* и съхраняване на природните екосистемни процеси, което го прави особено подходящ за широкообхватни и слабо до умерено замърсени площи. Ефективността на фиторемедиацията зависи от комплексното взаимодействие между почвените характеристики, бионаличността на металите и биологичните особености на използваните растителни видове.

Изборът на подходящи растения с висока толерантност към тежкометално замърсяване, способност за акумулация или стабилизация

на металите и адаптивност към променливи условия е от съществено значение. Все по-голям интерес представляват представители на семейство *Asteraceae*, които се отличават с висока екологична пластичност и значително видово разнообразие по отношение на механизми за акумулация и транслокация на тежки метали. Допълнително предимство е способността на част от видовете да синтезират биологично активни вторични метаболити с икономическа и фармакогностична стойност.

Съществуват недостатъчно изяснени взаимовръзки между бионаличността на Pb, Cd и Zn в почвата, тяхната акумулация и трансфер в растения от семейство *Asteraceae* и последващото им влияние върху състава на вторичните метаболити. Липсват интегрирани полеви изследвания, които едновременно да обхващат почвената геохимия, растителния метаболизъм и химичния профил на етеричните масла при реални условия на индустриално замърсяване.

Настоящата дисертационна работа е насочена към изясняване на взаимовръзките в системата „почва – растение – етерично масло“, включително влиянието на почвеното замърсяване върху акумулацията на тежки метали и върху химичния състав на терпеновите съединения. Целта на изследването е да оцени възможностите за комбинирано приложение на етеричномаслени растения от семейство *Asteraceae* като фиторемедиатори и като източник на вторични продукти със запазено качество и безопасност.

Научната новост на изследването се състои в интегрираната оценка на взаимовръзките между бионаличните форми на Pb, Cd и Zn в почвата, тяхната акумулация и трансфер в растения от семейство *Asteraceae* и влиянието им върху количествения и качествения състав на етеричните масла при полеви условия на индустриално замърсяване.

2 Цел, задачи и работни хипотези на изследването

Основната цел на дисертационния труд е да се извърши комплексна оценка на поведението на Pb, Cd и Zn в системата „почва – растение – етерично масло“ при условия на техногенно замърсяване чрез анализ на тяхната бионаличност, акумулация и транслокация, определяне на фиторемедиационния потенциал на изследваните растения и оценка на качеството и безопасността на получените етерични масла.

За постигане на целта са поставени за изпълнение следните последователни задачи:

1. Да се направи детайлна характеристика на почвите от избрани обекти чрез определяне на основните физикохимични и агрохимични показатели, съдържанието на макро- и микроелементи, както и на общото съдържание, и бионаличните форми на Pb, Cd и Zn, и да се оцени степента на почвеното замърсяване.

2. Да се анализират акумулацията, транслокацията и органоспецифичното разпределение на тежките метали (Pb, Cd и Zn), както и на основни микро- и макроелементи в избрани растения от семейство Asteraceae.

3. Да се оцени влиянието на бионаличността на тежките метали върху тяхната акумулация и транслокация в растителния организъм.

4. Да се определи фиторемедиационният потенциал на изследваните растения.

5. Да се изследва съдържанието на Pb, Cd и Zn в етеричните масла и да се оцени тяхната безопасност.

6. Да се анализира влиянието на тежкометалното замърсяване върху химичния състав и хемотипната принадлежност на етеричните масла.

7. Да се разработи и обоснове интегративен концептуален модел на взаимодействието между почвеното замърсяване с Pb, Cd и Zn и системата „почва – растение – етерично масло”.

Работните хипотези са формулирани въз основа на анализа на литературните данни и на съществуващите научни концепции за поведението на тежките метали в системата „почва – растение“ и влиянието им върху синтеза на вторични метаболити.

Настоящото изследване се базира на следните работни хипотези:

1. Акумулацията на Pb, Cd и Zn в растенията е в по-тясна зависимост от бионаличните форми на металите в почвата, отколкото от общото им съдържание.

2. Акумулацията и трансферът на тежки метали в растителния организъм са видово- и органоспецифични процеси, обусловени от физиологичните и морфологичните особености на растенията.

3. При повишено почвено замърсяване с Pb, Cd и Zn не се наблюдава линейна зависимост между тяхното общо съдържание в почвата и концентрацията им в етеричните масла, поради селективни физиологични бариери и ограничен пренос на метални йони към летливата фракция.

4. Експозицията на Pb, Cd и Zn води до количествени промени в терпеновия профил на етеричните масла, свързани с индуцирани

физиологични и биохимични адаптационни механизми, като тези промени не водят задължително до промяна в хемотипната принадлежност на видовете.

5. Част от изследваните видове от семейство Asteraceae проявяват едновременна способност за акумулация на Pb, Cd и Zn в надземната биомаса и за синтез на етерични масла, които отговарят на фармакопейните изисквания за качество и безопасност.

3 Материал и методи на експерименталното изследване

3.1. Район на изследване

Изследването е проведено в района на „КЦМ“ АД – Пловдив, представляващ един от най-продължително експлоатираните индустриални източници на замърсяване с тежки метали в България. Основната дейност на предприятието е свързана с производството и преработката на олово и цинк, което обуславя повишени концентрации на Pb, Cd и Zn в околната среда.

Експерименталните участъци са разположени на приблизително 0,5 km от индустриалния комплекс в зона с изразено антропогенно натоварване. Почвите в района функционират като дългосрочен акумулатор на тежки метали в резултат на продължителна атмосферна депозиция на прахови емисии. Територията се характеризира с равнинен релеф, типичен за Горнотракийската низина. Изследваният район е избран като моделна система за оценка на поведението на тежките метали в системата „почва–растение–етерично масло“ при условия на реално индустриално замърсяване.

3.2. Експериментален дизайн

Изследването е проведено като полеви експеримент върху индустриално повлияни почви в района на КЦМ – Пловдив. Избрани са две пробни площадки с различна степен на техногенно замърсяване, характеризиращи се с различно съдържание и бионаличност на Pb, Cd и Zn, но със сходни почвено-климатични условия. Като контролен участък е използвана площ в Учебно-опитното поле на Аграрен университет – Пловдив, характеризираща се с липса на пряко индустриално въздействие.

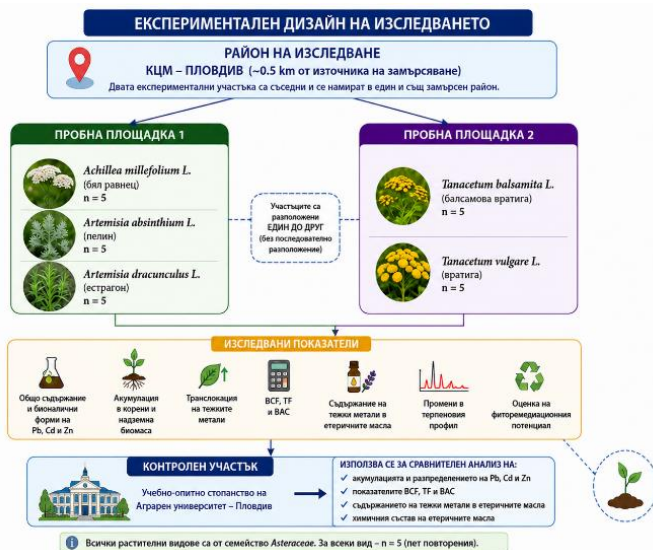
В изследването са включени пет ароматни и лечебни вида от семейство Asteraceae: *Achillea millefolium* L., *Artemisia absinthium* L., *Artemisia dracunculus* L., *Tanacetum balsamita* L. и *Tanacetum vulgare* L. Пробонабирането на почви и растителен материал е извършено във фаза

цъфтеж или начало на цъфтеж. За всяка експериментална комбинация са заложени пет повторения. Схемата на експерименталния дизайн е представена на Фигура 1.

3.3. Почвени проби и почвохимичен анализ

Почвените проби са взети от повърхностния почвен слой (0–20 cm) съгласно ISO 18400-102:2017. За всяко повторение са формирани композитни проби чрез смесване на подпроби, взети от равномерно разпределени точки в рамките на съответната площ.

Подготовката на пробите е извършена съгласно ISO 11464:2006 и включва въздушно сушене, раздробяване, пресяване през сито с размер на отворите под 2 mm и хомогенизиране. Получената фракция (< 2 mm) е използвана за последващите анализи.



Фигура 3.1. Схема на експерименталния дизайн на изследването, включваща разпределението на растителните видове от семейство *Asteraceae* върху две пробни площадки с различна степен на индустриално замърсяване в района на КЦМ – Пловдив, и използвания контролен участък.

Определени са основните физикохимични и агрохимични показатели– рН, съдържание на органична материя, общ азот и

механичен състав. Минералният състав е определен чрез рентгенофазов анализ (XRD).

Общото (псевдототално) съдържание на Pb, Cd и Zn е определено след екстракция с царска вода ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) съгласно ISO 11466:1995. Бионаличните форми на металите са определени чрез DTPA-екстракция по метода на Lindsay и Norvell (1978). Концентрациите на елементите са измерени чрез индуктивно свързана плазмена оптична емисионна спектрометрия (ICP-OES). Аналитичните процедури са извършени при контролирани условия на качество, като са използвани калибрационни стандарти и процедури за контрол на точността и прецизността на измерванията. Границите на откриване и количествено определяне за всеки елемент са определени експериментално за съответните матрици.

За оценка на степента на замърсяване и бионаличността на металите са изчислени коефициент на бионаличност (Availability), коефициент на замърсяване (CF), геоаккумуляционен индекс (Igeo), индекс на натоварване (PLI) и индекс на замърсяване на Nemerow (NPI).

3.4. Растителен материал и анализ

Растителният материал е получен от растения, отглеждани при полски условия върху експерименталните участъци. След пробонабиране растенията са разделени на корени, стъбла, листа и съцветия, промити, изсушени до постоянна маса, смлени и хомогенизирани.

Съдържанието на Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Cu, Ca, Mg, K и P е определено след микровълнова минерализация с $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ чрез ICP-OES. Получените резултати са използвани за оценка на натрупването и разпределението на металите в различните растителни органи.

За оценка на усвояването и трансфера на металите в системата почва–растение са изчислени биоконцентрационен фактор (BCF), транслокационен фактор (TF), биологичен акумулационен коефициент (BAC) и коефициент на обогатяване (EF).

3.5. Анализ на етеричните масла

Етеричните масла са изолирани от изсушен надземен растителен материал чрез хидродестилация с апарат на Clevenger. Добивът на масло е определен като процент спрямо сухата маса на използвания растителен материал.

Химичният състав на етеричните масла е определен чрез газова хроматография, съчетана с масспектрометрия (GC–MS).

Идентификацията на компонентите е извършена чрез сравнение на маспектрите със спектрални библиотеки (NIST и Wiley), ретенционни индекси и литературни данни. Получените резултати са използвани за определяне на терпеновия профил и хемотипната принадлежност на изследваните масла.

Съдържанието на Pb, Cd и Zn в етеричните масла е определено след киселинна минерализация с концентрирана HNO_3 и H_2O_2 чрез ICP-OES. За минимизиране на аналитичните отклонения при минерализацията на етеричните масла са приложени контролирани условия на разграждане и процедури за контрол на възможни загуби на летливи компоненти. Методът е валидиран за целите на определяне на следови количества метали в органична матрица.

Резултатите са съпоставени с нормативните изисквания на Европейската фармакопея, Европейската агенция по лекарствата (EMA) и Световната здравна организация (WHO).

3.6. Статистически анализ

Статистическата обработка на резултатите е извършена чрез методите на описателната статистика. За оценка на различията между експерименталните варианти са използвани t-тест на Student и еднофакторен дисперсионен анализ (ANOVA) при ниво на значимост $p \leq 0,05$.

Взаимовръзките между съдържанието на тежки метали в почвата, тяхната бионаличност, натрупването им в растенията и характеристиките на етеричните масла са оценени чрез коефициент на корелация на Pearson. За интерпретация на многомерните данни е приложен йерархичен клъстерен анализ (HCA).

Статистическата обработка и графичното представяне на резултатите са извършени с помощта на Microsoft Excel, SPSS, OriginPro и R.

Използваната методология позволява интегриран анализ на взаимодействията между почвената геохимия, растителния метаболизъм и химичния състав на етеричните масла, като осигурява възможност за количествена оценка на процесите на акумулация, трансфер и биохимична трансформация на тежките метали в системата „почва–растение“.

4. Резултати и обсъждане

Получените резултати позволяват цялостна оценка на поведението на Pb, Cd и Zn в системата „почва – растение – етерично

масло“. Анализът обхваща геохимичните характеристики на почвата, бионаличността на металите, тяхната акумулация и транслокация в растенията, фиторемедиационния потенциал на изследваните видове, както и влиянието на металното натоварване върху качеството и химичния състав на получените етерични масла.

4.1. Почвени характеристики и тежкометално съдържание

Изследваните почви от района на КЦМ – Пловдив се характеризират с неутрална до слабо алкална реакция (pH 7.4–7.6), наличие на карбонати и сравнително високо съдържание на органично вещество, което създава благоприятни условия за сорбция и стабилизация на тежките метали. Установените стойности на органичен въглерод (4.1–5.4%), органично вещество (7.1–9.3%) и съотношение C:N (12.1–13.5) показват добре развит хумусен хоризонт и стабилна органична материя. Минераложкият анализ установява преобладаване на каолинит, кварц, фелдшпати, калцит и доломит, както и наличие на Fe- и Mn-оксиди, които формират ефективна сорбционна система за задържане на металните катиони.

Основните физикохимични показатели и съдържанието на тежки метали са представени в Таблица 4.1. Данните показват ясно изразено техногенно натоварване на почвите с Pb, Cd и Zn, като стойностите многократно превишават фоновите концентрации и нормативните референтни нива, което потвърждава дълготрайно индустриално въздействие в района.

Установяват се съществени различия в мобилността и екологичното поведение на изследваните елементи. Pb се характеризира с ограничена подвижност поради фиксация от карбонати, органично вещество и Fe–Mn оксиди, Cd проявява най-висока бионаличност и мобилност, а Zn заема междинно положение с относително висока, но контролирана подвижност.

За количествена оценка на степента на замърсяване са изчислени коефициентът на замърсяване (CF), геоаккумуляционният индекс (I_{geo}), индексът на натоварване (PLI) и индексът на Немеров (NPI). Индексните оценки потвърждават силна степен на замърсяване на почвите, като Cd се откроява като основен рисков елемент с най-висок принос към общото екологично натоварване.

Интегралните индекси PLI и NPI потвърждават наличието на значително общо замърсяване на почвената среда. Стойностите на PLI са многократно над критичната стойност 1, което показва ясно изразено антропогенно натоварване на изследваната система. Същевременно

индексът на Немеров класифицира почвите като силно до изключително замърсени и подчертава ключовата роля на кадмия при формирането на общия екологичен риск.

Таблица 4.1. Основни физикохимични показатели и съдържание на тежки метали в изследваните почви

Показател	Участък 1	Участък 2	Значение
pH	7.6	7.4	Контролира подвижността на металите
Органично вещество (%)	9.3	7.1	Сорбция и стабилизация на металите
CaCO ₃ (%)	1.5	2.0	Буферен капацитет
Pb (общо), mg/kg	2966.7	2509.1	Основен замърсител
Pb (DTPA), mg/kg	1244.7	849.1	Бионалична фракция
Cd (общо), mg/kg	92.0	63.7	Основен рисков елемент
Cd (DTPA), mg/kg	61.9	36.7	Бионалична фракция
Zn (общо), mg/kg	3196.1	2423.9	Високо натоварване
Zn (DTPA), mg/kg	339.1	236.8	Бионалична фракция

Таблица 4.2. Индекси за замърсяване на изследваните почви

Елемент	Участък 1	Участък 2	CF клас	Igeo клас
Pb	2966.7	2509.1	>6	≥5
Cd	92.0	63.7	>6	≥5
Zn	3196.1	2423.9	>6	4–5

CF > 6 - много висока степен на замърсяване

Igeo ≥ 5 – изключително замърсени почви

Комплексната оценка на физикохимичните характеристики, съдържанието на тежки метали и индексните показатели показва, че почвите в района на КЦМ – Пловдив представляват силно замърсена геохимична система с дълготрайно антропогенно натоварване. Въпреки наличието на благоприятни условия за фиксация на част от металите, определена фракция остава в подвижна и бионалична форма, което създава потенциал за миграция в системата „почва–растение“.

Комбинираният анализ на общото съдържание, подвижността и индексите за замърсяване показва ясна йерархия на екологичния риск, като кадмият се откроява като най-опасен елемент, следван от цинка и оловото. На база на комбинираните индекси и подвижността на елементите се установява следната йерархия на екологичен риск: Cd > Zn > Pb.

4.2. Елементен състав, акумулация и органоспецифично разпределение в изследваните растителни видове

Високите концентрации на Pb, Cd и Zn в почвите създават условия за интензивно взаимодействие между почвената и растителната компонента, като усвояването на металите се определя както от тяхната бионаличност, така и от видовоспецифичните физиологични и морфологични характеристики на растенията. Връзката между съдържанието на металите в почвата и тяхното натрупване в растителния организъм не е линейна и зависи едновременно от общите концентрации, дела на бионаличните форми и почвените физикохимични свойства.

Изследваните представители на семейство *Asteraceae* демонстрират различни стратегии за усвояване, транспорт и детоксикация на тежките метали, което се проявява в ясно изразена органоспецифична диференциация на натрупването.

4.2.1. Съдържание и акумулация на Pb, Cd и Zn

Съдържанието на Pb, Cd и Zn в различните растителни органи е представено в Таблица 4.2.1. Данните показват значителна вариабилност както между видовете, така и между отделните органи.

Оловото показва силно вариращо натрупване между видовете. Най-високи стойности са установени при *Artemisia absinthium*, където концентрацията достига 4414.9 mg/kg в листата. Високи стойности се наблюдават и при *Achillea millefolium*, особено в цветовете (1170.9 mg/kg).

При *Tanacetum balsamita* Pb се акумулира предимно в корените, което показва доминираща фитостабилизационна стратегия. Подобна, но по-слабо изразена тенденция се наблюдава при *Tanacetum vulgare*. Най-ниски концентрации се установяват при *Artemisia dracunculus*, което показва ограничено усвояване и транспорт.

Кадмият се характеризира с най-висока подвижност и най-интензивно натрупване в надземните органи. Максимални стойности са отчетени в листата на *Artemisia absinthium* (225.1 mg/kg), следвани от *Achillea millefolium* (133.0 mg/kg). При всички видове листата са основен акумулаторен орган за Cd. *Artemisia dracunculus* показва значително по-ниски стойности, което потвърждава ефективни механизми за ограничаване на постъпването на метала.

Цинкът достига най-високи абсолютни концентрации сред изследваните елементи. Най-високи стойности са установени при *Artemisia absinthium* (2026.6 mg/kg в листата) и *Achillea millefolium* (1035.3 mg/kg в цветовете).

Таблица 4.2.1. Съдържание на Pb, Cd и Zn (mg/kg сухо вещество) в различни органи на изследваните растителни видове

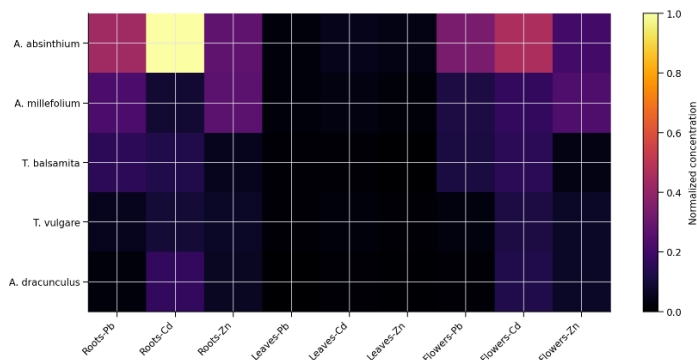
Вид	Орган	Pb	Cd	Zn
<i>Tanacetum balsamita</i> (калоферче)	Корени	676.3	58.5	500.7
	Стъбла	495.1	77.1	395.1
	Листа	566.1	59.7	664.7
	Цветове	244.1	18.4	159.7
<i>Tanacetum vulgare</i> (вратига)	Корени	237.1	56.3	112.8
	Стъбла	71.8	75.4	74.0
	Листа	425.0	99.4	508.0
	Цветове	310.6	56.5	312.4
<i>Achillea millefolium</i> (равнец)	Корени	1000.3	102.6	506.5
	Стъбла	230.9	82.7	196.4
	Листа	405.6	133.0	737.6
	Цветове	1170.9	89.8	1035.3
<i>Artemisia absinthium</i> (пелин)	Корени	1913.0	102.7	1495.2
	Стъбла	123.5	19.9	76.1
	Листа	4414.9	225.1	2026.6
	Цветове	1223.3	163.9	911.5
<i>Artemisia dracunculus</i> (тарос)	Корени	91.1	3.9	50.9
	Стъбла	56.6	15.5	68.5
	Листа	742.8	39.0	556.1
	Цветове	294.3	35.1	304.6

Като есенциален елемент Zn се натрупва предимно в физиологично активните органи и участва в ключови метаболитни процеси, което обуславя по-високата му мобилност спрямо Pb.

Съпоставянето на резултатите показва ясно разграничени модели на поведение:

- Pb – преобладаващо кореново задържане и ограничена транслокация
- Cd – най-висока подвижност и натрупване в надземните органи
- Zn – междинно поведение с предпочитано натрупване в листата и цветовете

Най-висок акумулаторен потенциал демонстрира *Artemisia absinthium*, следвана от *Achillea millefolium*. Най-ниски концентрации се наблюдават при *Artemisia dracunculus*.



Фигура 4.2.1. Органоспецифично разпределение на Pb, Cd и Zn в изследваните растителни видове.

4.2.2. Микро- и макроелементи и тяхната роля

Микро- и макроелементите играят ключова роля в адаптацията на растенията към тежкометален стрес. Анализът показва повишени концентрации на Fe и Mn при *Artemisia absinthium* и *Achillea millefolium*, което корелира с тяхната висока акумулаторна способност.

Повишеното съдържание на Fe и Mn подпомага антиоксидантната защита и редокс хомеостазата. Макроелементите показват ясно органоспецифично разпределение: Са преобладава в корените, Mg и K – в листата и цветовете, а P участва в енергийния метаболизъм и детоксикационните процеси.

4.2.3. Органоспецифична акумулация

Корените функционират като основна бариера и зона за първично натрупване, особено за Pb и Cd. Стъблата имат преходна роля и показват по-ниски концентрации.

Листата представляват основен краен акумулаторен орган за трите метала, докато цветовете също акумулират значителни количества, което е важно от фармакологична гледна точка.

4.2.4. Функционални стратегии на растенията

На база на резултатите се разграничават следните стратегии:

- *Artemisia absinthium* – хиперакумулаторен тип
- *Achillea millefolium* – силен акумулатор с органна селективност
- *Tanacetum* spp. – междинен тип с частично кореново задържане
- *Artemisia dracunculus* – ограничено натрупване

Таблица 4.2.2. Доминиращо натрупване на Pb, Cd и Zn и функционална стратегия

Вид	Pb – доминиращ орган	Cd – доминиращ орган	Zn – доминиращ орган	Функционална стратегия
<i>Artemisia absinthium</i>	листа/ цветове	листа	листа	Акумулатор
<i>Achillea millefolium</i>	Цветове	листа	цветове	Селективен акумулатор
<i>Tanacetum balsamita</i>	Корени	корени	корени	Междинен тип
<i>Tanacetum vulgare</i>	корени/ равномерно	листа	листа	Междинен тип
<i>Artemisia dracunculus</i>	Корени	корени	корени	Ограничаващ тип

Получените резултати позволяват дефиниране на функционален градиент на акумулационен потенциал при изследваните видове: *Artemisia absinthium* → *Achillea millefolium* → *Tanacetum spp.* → *Artemisia dracunculus*. Този градиент отразява различията в способността на растенията да усвояват, транспортират и детоксикират тежките метали и служи като основа за тяхната екологична и функционална класификация. Установява се ясно изразена зависимост между растителния вид, растителния орган и натрупването на Pb, Cd и Zn. Cd се характеризира с най-висока бионаличност и мобилност, Pb показва преобладаващо кореново задържане, а Zn проявява междинно поведение с участие в метаболитните процеси.

Изследваните видове демонстрират различни стратегии на адаптация към метално натоварване, като най-висок акумулаторен потенциал се наблюдава при *Artemisia absinthium* и *Achillea millefolium*, докато *Artemisia dracunculus* се характеризира с ограничено усвояване и натрупване.

Тези резултати потвърждават значимия екологичен риск, свързан с трансфера на Cd и Zn в системата „почва–растение“, както и ключовата роля на видовата специфичност при оценка на тежкометалното замърсяване.

Допълнително се установява, че бионаличните форми на Cd и Zn са основните фактори, определящи интензивността на трансфера на металите в растителния организъм.

Акумулаторен vs ексклузорен модел



Фигура 4.2.2. Функционални стратегии на растенията при акумулация на тежки метали – акумулаторен тип и тип с ограничено натрупване на метали.

4.3. Количествена оценка на фиторемедиационния потенциал на растенията

За количествена оценка на фиторемедиационния потенциал на изследваните видове са използвани биоконцентрационният фактор (BCF), факторът на транслокация (TF), биологичният акумулационен коефициент (BAC) и коефициентът на обогатяване (EF). Тези показатели позволяват комплексна оценка на усвояването, вътрестебелния транспорт и натрупването на тежките метали, както и разграничаване на стратегии на фитоекстракция, фитостабилизация и ограничено натрупване.

4.3.1. Фиторемедиационен потенциал по отношение на Pb

Получените стойности на BCF, TF и BAC за Pb показват ясно изразени междуспецифични различия (Таблица 4.3.1).

При Pb се наблюдават ясно изразени междуспецифични различия в акумулационния потенциал. Най-високи стойности на BCF, TF и BAC се

установяват при *Artemisia absinthium*, което определя вида като ефективен фитоекстрактор на олово. *Achillea millefolium* показва добра транслокация, но ограничен общ акумулаторен капацитет поради понисък коренов прием.

Artemisia dracunculus се характеризира с най-нисък BCF, което показва ефективно ограничаване на постъпването на Pb от почвата. Въпреки високата транслокация, общото натрупване остава ниско, което подчертава, че транспортният капацитет сам по себе си не е достатъчен критерий за фитоекстракционна ефективност.

Видовете от род *Tanacetum* демонстрират междинен модел на поведение без ясно изразена фитоекстракционна стратегия.

Таблица 4.3.1. Коефициенти BCF, TF и BAC за Pb

Вид	BCF (корен/почва)	TF (надземни/корени)	BAC
<i>T. balsamita</i>	0.23	1.20	0.28
<i>T. vulgare</i>	0.08	2.90	0.26
<i>A. millefolium</i>	0.40	1.58	0.64
<i>A. absinthium</i>	0.76	2.94	1.05
<i>A. dracunculus</i>	0.04	4.20	0.41

Най-високи стойности на всички показатели се наблюдават при *Artemisia absinthium*, която се характеризира със сравнително висок прием на Pb от почвата (BCF = 0.76), ефективна транслокация към надземните органи (TF = 2.94) и най-висока обща акумулация (BAC = 1.05). Тази комбинация определя вида като значим фитоекстрактор на олово.

Achillea millefolium също показва добра транслокация на Pb, но пониските стойности на BCF и BAC ограничават общия му акумулаторен потенциал.

При *Artemisia dracunculus* се наблюдава най-нисък BCF (0.04), което показва ефективно ограничаване на постъпването на Pb от почвата. Въпреки високата стойност на TF, общото натрупване остава ниско, което доказва, че високият транспорт сам по себе си не гарантира фитоекстракционна ефективност.

Видовете от род *Tanacetum* показват междинен модел на поведение без ясно изразена фитоекстракционна стратегия.

4.3.2. Фиторемедиационен потенциал по отношение на Cd

Кадмият показва най-високи стойности на всички анализирани коефициенти, което отразява неговата висока бионаличност и мобилност в системата „почва–растение“ (Таблица 4.3.2).

Artemisia absinthium се откроява като най-ефективен фитоекстрактор, характеризиращ се с едновременно висок BCF (1.60), TF (3.00) и BAC (4.79), което показва интензивно усвояване и ефективна транслокация към надземната биомаса.

Achillea millefolium демонстрира стабилна акумулация при стойности на BCF и BAC над единица, което го определя като добър фитоекстрактор на Cd при умерена транслокация. *Tanacetum vulgare* и *T. balsamita* показват междинен модел на поведение с ограничена ефективност.

Artemisia dracunculus се характеризира с много нисък BCF (0.06), което показва силно ограничено усвояване от почвата, независимо от високата стойност на TF. Това потвърждава доминиращ контрол на кореновия бариерен механизъм и нисък фиторемедиационен потенциал.

В обобщение, Cd се определя като най-ефективният елемент за фитоекстракция в изследваната система поради високата му бионаличност и отчетените стойности на акумулационните коефициенти.

Таблица 4.3.2. Коефициенти BCF, TF и BAC за Cd

Вид	BCF	TF	BAC
<i>T. balsamita</i>	0.64	1.33	0.85
<i>T. vulgare</i>	0.61	1.82	1.11
<i>A. millefolium</i>	1.59	1.09	1.73
<i>A. absinthium</i>	1.60	3.00	4.79
<i>A. dracunculus</i>	0.06	6.03	0.59

4.3.3. Фиторемедиационен потенциал по отношение на Zn

По отношение на Zn се установява междинен модел на поведение, обусловен от есенциалния характер на елемента и неговото участие в основни метаболитни процеси.

Artemisia absinthium показва най-висок акумулационен потенциал, съчетан със сравнително висок коренов прием и ефективна транслокация към надземните органи, като достига най-висок BAC (1.22) и се определя като най-перспективен акумулатор на Zn сред изследваните видове.

Achillea millefolium демонстрира по-изразена транслокация при умерен коренов прием, което показва балансиран модел на усвояване и разпределение.

Artemisia dracunculus се характеризира с най-нисък BCF, което потвърждава ефективни механизми за ограничаване на постъпването и натрупването на Zn в растителните тъкани.

Таблица 4.3.3. Коефициенти BCF, TF и BAC за Zn

Вид	BCF	TF	BAC
<i>T. balsamita</i>	0.16	1.65	0.27
<i>T. vulgare</i>	0.04	4.61	0.34
<i>A. millefolium</i>	0.21	2.84	0.59
<i>A. absinthium</i>	0.62	1.97	1.22
<i>A. dracunculus</i>	0.02	16.9	0.36

4.3.4. Коефициент на обогатяване (EF)

За определяне на влиянието на антропогенния фактор върху натрупването на металите е използван коефициентът на обогатяване (EF) с референтен елемент Fe.

Таблица 4.3.4. Коефициент на обогатяване (EF) при използване на Fe като референтен елемент

Елемент	Вид	EF	Интерпретация
Pb	<i>Artemisia absinthium</i>	» 1	Силно антропогенно обогатяване
	<i>Achillea millefolium</i>	> 1	Антропогенно влияние
	<i>Tanacetum</i> spp.	~1	Смесен (естествен + антропогенен)
	<i>Artemisia dracunculus</i>	< 1	Геохимичен фон
Cd	<i>Artemisia absinthium</i>	» 1	Изразено антропогенно обогатяване
	<i>Achillea millefolium</i>	» 1	Висок антропогенен принос
	<i>Tanacetum</i> spp.	> 1	Умерено обогатяване
	<i>Artemisia dracunculus</i>	< 1	Липса на антропогенно влияние
Zn	<i>Artemisia absinthium</i>	> 1	Антропогенно повлияно
	<i>Achillea millefolium</i>	~1	Гранично
	<i>Tanacetum</i> spp.	< 1	Основно геохимичен произход
	<i>Artemisia dracunculus</i>	< 1	Геохимичен фон

Резултатите показват, че най-силно антропогенно обогатяване се наблюдава при Cd, следван от Pb, докато Zn демонстрира преходен характер между антропогенен и геохимичен произход.

Най-високи стойности на EF са установени при *Artemisia absinthium* и *Achillea millefolium*, което е в съответствие с резултатите от BCF, TF и ВАС анализите и потвърждава по-интензивен антропогенен принос при тези видове.

При *Artemisia dracunculus* стойностите на EF са под или около единица за повечето елементи, което показва доминиращ геохимичен фон и ограничено влияние на антропогенно обогатени фракции в елементния му състав.

4.3.5. Статистическа зависимост в системата „почва - растение”

Корелационният анализ показва липса на значима положителна връзка между общите концентрации на металите в почвата и тяхното съдържание в растителните тъкани. За всички изследвани елементи се наблюдават ниски до отрицателни стойности на корелационните коефициенти.

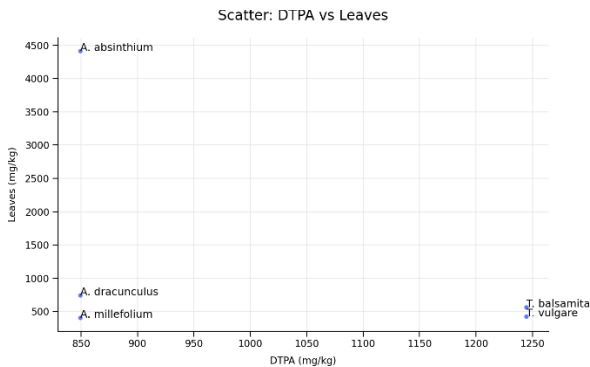
Таблица 4.3.5. Корелационни зависимости (Pearson r) между съдържанието на тежки метали и изследваните показатели

Елемент	Почва– Корен	Почва– Листа	Корен– Листа	ДТРА– Листа
Pb	–0.41	–0.43	0.84	~–0.43
Cd	–0.17	–0.39	0.83	~–0.39
Zn	–0.36	–0.45	0.97	~–0.45

За разлика от това, между корените и листата се установяват силни положителни зависимости ($r = 0.83–0.97$), което показва, че вътрешният трансфер на металите в растението се контролира основно от физиологични и транспортни механизми, а не от почвените концентрации.

Най-силно изразена е зависимостта между ДТРА-екстрахируемия Cd и съдържанието му в листната биомаса, което потвърждава, че бионаличната фракция на елемента е по-надежден показател за неговото натрупване в надземните органи в сравнение с общото почвено съдържание.

Резултатите подчертават, че бионаличността, а не общото съдържание в почвата, е определящ фактор за трансфера на метали в растителните тъкани.



Фигура 4.3.1. Зависимост между DTPA-Cd в почвата и съдържанието му в листата.

4.3.6. Клъстерен анализ

За обобщаване на установените зависимости е приложен йерархичен клъстерен анализ, който разграничава три основни групи видове.



Фигура 4.3.2. Йерархичен клъстерен анализ на изследваните видове.

Artemisia absinthium се отделя като самостоятелен клъстер, характеризиращ се с най-висок акумулаторен потенциал и ясно изразена фитоекс тракционна стратегия. Втората група включва *Achillea millefolium*, *Tanacetum balsamita* и *Tanacetum vulgare*, които показват

сходен, междинен модел на акумулация и транслокация на металите. *Artemisia dracunculus* формира отделен клъстер, отразяващ специфична стратегия на ограничено усвояване и натрупване на тежки метали.

Клъстерното групиране отразява отчетливи физиологични и екологични различия между видовете, свързани с механизмите на поглъщане, вътреклетъчен транспорт и детоксикация на тежките метали, което потвърждава видовоспецифичния характер на фиторемедиационните стратегии.

4.3.7. Взаимодействия между тежки метали и хранителни елементи

Установени са отрицателни зависимости между Cd и Ca, както и между Pb и Fe, което показва наличие на конкурентни и сорбционни взаимодействия в системата „почва–растение“. Fe и Mn ограничават подвижността на Pb чрез процеси на адсорбция и утаяване върху оксиди, докато Ca и Mg редуцират усвояването на Cd и Zn поради йонна конкуренция. Zn проявява по-комплексно поведение, като неговата мобилност и усвояване се влияят едновременно от няколко елемента.

Тези резултати потвърждават ключовата роля на хранителните елементи като регулатори на поведението на тежките метали в системата „почва–растение“.

4.3.8. Интегрална оценка на фиторемедиационния потенциал

Интегралният анализ на всички показатели (BCF, TF, BAC и EF) показва, че *Artemisia absinthium* притежава най-висок и най-стабилен фиторемедиационен потенциал по отношение на Pb, Cd и Zn.

Видът съчетава високи стойности на BCF, TF, BAC и EF и се характеризира като универсален акумулатор с висок потенциал за фитоекстракция.

Таблица 4.3.7. Основни зависимости между тежките метали и микро- и макроелементите в системата „почва – растение“.

Връзка	Тип зависимост	Обяснение
Cd – Ca	Отрицателна	конкуренция за усвояване
Cd – Mg	слаба отрицателна	сходен йонен ефект
Pb – Fe	Отрицателна	сорбция върху Fe-оксиди
Pb – Mn	Отрицателна	задържане в почвата
Zn – Fe	слаба отрицателна	конкурентно усвояване
Zn – Mn	Умерена	сходно поведение
Pb – P	Отрицателна	утаяване като фосфати
Cd – K	Слаба	липса на изразена връзка
Zn – K	Умерена	участие в метаболитни процеси

Achillea millefolium заема второ място и показва особено висока ефективност по отношение на Cd.

Таблица 4.3.8. Интегрална оценка на фиторемедиационната ефективност

Елемент	Най-ефективен вид	Тип стратегия	Ключови критерии	Практическа приложимост
Pb	<i>Artemisia absinthium</i>	Силен фитоекстрактор	BCF ↑, TF ↑, BAC > 1	Подходящ за активна фитоекстракция
	<i>Achillea millefolium</i>	Умерен фитоекстрактор	BCF ~ 0.4, TF > 1	Ограничена фитоекстракция
	<i>Artemisia dracunculus</i>	Ограничаващ тип	BCF << 1, TF ↑	Неподходящ за фиторемедиация
Cd	<i>Artemisia absinthium</i>	Много силен фитоекстрактор	BCF > 1, TF >> 1, BAC >> 1	Отличен за фитоекстракция
	<i>Achillea millefolium</i>	Силен фитоекстрактор	BCF > 1, BAC > 1	Подходящ за Cd-ремедиация
	<i>Tanacetum spp.</i>	Междинен	BCF ~ 0.6, TF ~ 1-2	Ограничена ефективност
Zn	<i>Artemisia absinthium</i>	Ограничаващ тип	BCF ~ 0.6, TF ≈ 2, BAC > 1	Подходящ при контрол
	<i>Achillea millefolium</i>	Транслокатор	TF ↑, BCF < 1	Частична ефективност
	<i>Artemisia dracunculus</i>	Ограничаващ тип	BCF << 1	Неподходящ
Общо (Pb+Cd+Zn)	<i>Artemisia absinthium</i>	Универсален акумулатор	Всички коефициенти високи	Най-подходящ за фиторемедиация

Видовете от род *Tanacetum* проявяват междинен фиторемедиационен потенциал и могат да бъдат използвани предимно за фитостабилизация.

Artemisia dracunculus демонстрира последователно ниски стойности на акумулационните показатели и се характеризира като вид с ограничено натрупване на тежки метали.

Получените резултати позволяват ясна функционална класификация на изследваните видове според фиторемедиационния им потенциал, като *Artemisia absinthium* се определя като най-ефективен

фитоекстракт, *Achillea millefolium* като вторичен акумулаторен тип, *Tanacetum spp.* като междинна група с ограничена ефективност, а *Artemisia dracuncululus* като вид с нисък фиторемедиационен потенциал. Фигура 4.3.5. Концептуална схема за класификация на изследваните растителни видове според фиторемедиационния им потенциал, въз основа на BCF, TF и BAC показатели за Pb, Cd и Zn.

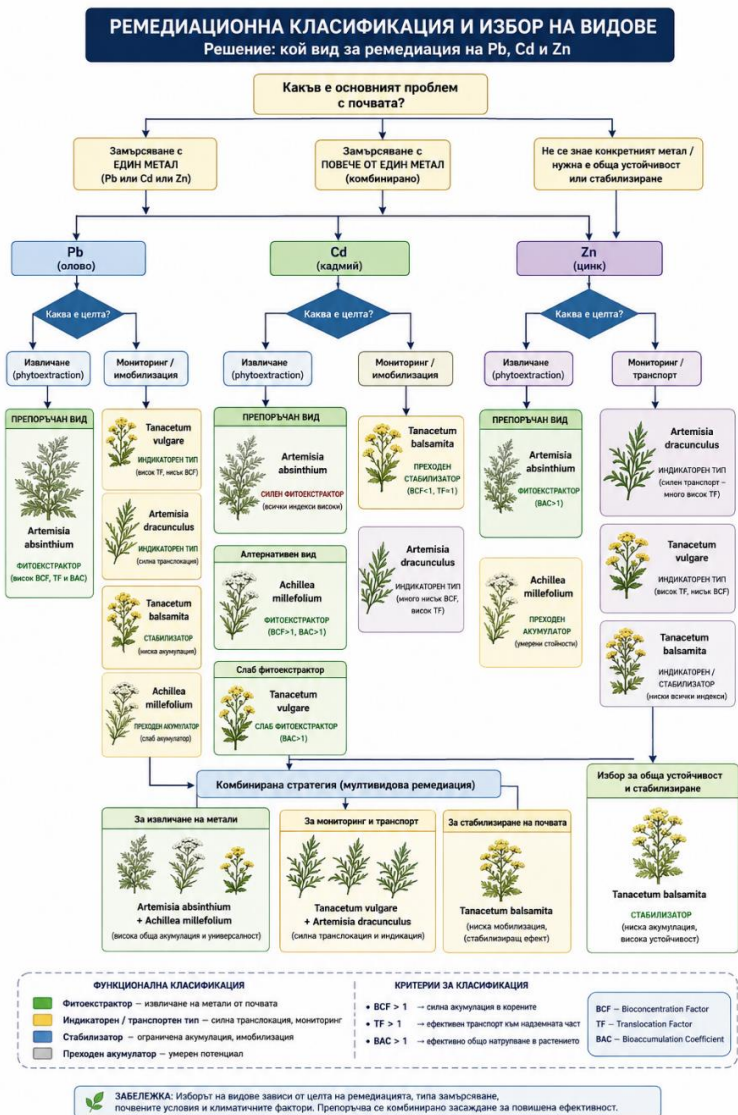
Таблица 4.3.9. Интегрална фиторемедиационна оценка по елементи

Вид	Pb	Cd	Zn	Тип стратегия	Фиторемедиационна пригодност	Практическа оценка
<i>Artemisia absinthium</i>	Много висока	Исключително висока	Висока	Силен акумулатор	Фитоекстракция	много висока
<i>Achillea millefolium</i>	Умерена	Висока	Умерена	Акумулатор (Cd-специфичен)	Фитоекстракция (ограничена)	висока
<i>Tanacetum balsamita</i>	Ниска–умерена	Умерена	Ниска	Междинен	Фитостабилизация	умерена
<i>Tanacetum vulgare</i>	Умерена (TF↑)	Умерена	Умерена	Междинен	Комбинирана	умерена
<i>Artemisia dracuncululus</i>	Ниска	Ниска	Ниска	Ограничаващ тип	Неподходящ	ниска

4.4. Толерантност към тежки метали при представителите на семейство Asteraceae

Получените резултати показват, че изследваните представители на семейство *Asteraceae* проявяват различна степен на толерантност към Pb, Cd и Zn. Установено е, че толерантността не зависи единствено от степента на акумулация, а от способността на растенията да регулират усвояването, транспорта и вътреклетъчното разпределение на металите. Най-висока толерантност е установена при *Artemisia absinthium*, която съчетава висока акумулация с ефективни механизми за детоксикация и вътрешна регулация. *Achillea millefolium* показва добра устойчивост, особено по отношение на Cd. Представителите на род *Tanacetum* се

характеризират с умерена толерантност, свързана предимно с ограничена транслокация и задържане на металите в корените.



Фигура 4.3.5. Концептуална схема за класификация на изследваните растителни видове според фиторемедиационния им потенциал, въз основа на BCF, TF и BAC показатели за Pb, Cd и Zn.

Artemisia dracunculus демонстрира различна адаптационна стратегия, основана на ограничено усвояване на металите още на кореново ниво. Въз основа на комплексната оценка видовете могат да бъдат подредени по степен на толерантност в следния ред:
Artemisia absinthium > *Achillea millefolium* > *Tanacetum spp.* > *Artemisia dracunculus*.

4.5. Етерични масла – съдържание и състав

Етеричните масла представляват специфична растителна фракция, съществено различна от суровата биомаса по своя физикохимичен състав и механизъм на формиране. Те съдържат основно летливи терпенови съединения, докато тежките метали се локализируют предимно в нелетливите структурни компоненти на тъканите. Поради това съдържанието на Pb, Cd и Zn в етеричните масла не зависи директно от тяхната концентрация в растителната биомаса, а се определя от комбинация от биологични и технологични фактори, включително тъканна локализация и селективността на дестилационния процес.

Общо съдържание на тежки метали в етеричните масла

Установява се ясно разграничение между високите концентрации на Pb, Cd и Zn в растителната биомаса и многократно по-ниските им стойности в получените етерични масла. Този ефект е най-изразен при *Artemisia absinthium* и *Achillea millefolium*, които въпреки високото натрупване на метали в надземните органи формират етерични масла с ниско съдържание на тежки метали Таблица 4.5.1.

Таблица 4.5.1. Съдържание на Pb, Cd и Zn в етеричните масла (mg/kg)

Вид	Pb	Cd	Zn	Фармакогностична оценка
<i>T. balsamita</i>	2.70	0.08	1.70	Ниски концентрации, без регулаторен риск
<i>T. vulgare</i>	0.27	0.01	1.74	Следови количества, безопасно масло
<i>A. millefolium</i>	5.9	0.02	2.90	По-високо Pb, без превишаване на допустимите граници
<i>A. absinthium</i>	0.11	0.01	0.44	Много ниски стойности, висока безопасност
<i>A. dracunculus</i>	0.27	0.01	1.09	Ниски концентрации, подходящо за практическо приложение

Резултатите показват, че воднопарната дестилация функционира като селективен процес, при който в маслената фаза преминават основно

летливи органични съединения, докато металните йони остават асоциирани с структурната и неразтворима фракция на растителната тъкан.

Концентрациите на Pb, Cd и Zn в етеричните масла са ниски във всички изследвани проби. Pb демонстрира минимален трансфер към маслената фаза независимо от високото му съдържание в биомасата. Cd също остава ограничен до следови количества, въпреки високата му мобилност и акумулация в надземните органи. Zn показва относително по-високи стойности спрямо Pb и Cd, но те остават многократно по-ниски от концентрациите в растителната матрица и не представляват токсикологичен риск.

Механизми на ограничен трансфер

Ограниченото преминаване на тежки метали към етеричните масла се обуславя от съвкупност от физиологични и физикохимични фактори.

Първо, Pb, Cd и Zn се локализируют основно в клетъчните стени, вакуолите и други структурни компоненти, които не участват в биосинтеза на летливите терпенови съединения. Това пространствено отделяне между металите и зоните на образуване на етеричните масла ограничава възможността за ко-екстракция.

Второ, липсва специфичен химичен афинитет между металните йони и доминиращите терпенови компоненти, което изключва тяхното включване в липофилната маслена фаза.

Трето, воднопарната дестилация действа като селективен технологичен процес, при който се изпаряват и кондензират предимно летливи органични молекули, докато неорганичните йони и техните комплекси остават в растителния остатък.

В резултат на това високото натрупване на тежки метали в растителната биомаса не се отразява пропорционално върху състава на етеричните масла.

Фармацевтична и регулаторна оценка

Установените концентрации на Pb, Cd и Zn във всички анализирани етерични масла са ниски и не предполагат токсикологичен риск при практическа употреба. Получените резултати съответстват на подходите, дефинирани в European Pharmacopoeia (Ph. Eur.), ЕМА и WHO, според които етеричните масла се разглеждат като матрица с нисък риск от замърсяване с тежки метали, поради тяхната летливост и

специфичните физикохимични характеристики, както и технологичния начин на получаване.

Таблица 4.5.2. Регулаторни изисквания за тежки метали в етеричните масла и съответствие на резултатите от изследването

Регулаторен орган / документ	Подход към тежките метали в етерични масла	Изисквания за Pb и Cd	Съответствие с резултатите
European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) – Обща монография „Essential oils“ (2098) и инф. глава 5.30	Етеричните масла са летливи препарати с по принцип нисък риск от метално замърсяване; тест за тежки метали не е задължителен рутинно, освен при съмнение	Контрол при риск; няма универсални лимити за всички етерични масла	Всички масла показват ниски Pb и Cd; не се установява регулаторен риск
EMA (HMPC) – Reflection paper EMA/HMPC/84789/2013	Качеството зависи от суровината и метода на извличане; тежките метали се оценяват контекстно	Няма фиксирани универсални лимити за ЕО; очаква се ниско съдържание	Получените ниски стойности потвърждават коректна дестилация и GMP
WHO – Guidelines for assessing quality of herbal medicines (2007)	Лимити са дефинирани основно за билкови дроги и екстракти; за ЕО рискът е нисък поради физико-химичните им свойства	Pb и Cd лимити за herbal materials; ЕО разглеждани като нискорискова матрица	Резултатите са в пълно съответствие с WHO подхода

Получените данни потвърждават, че комбинираното действие на физиологичното задържане на металите в растителните тъкани и селективността на дестилационния процес ефективно ограничава преноса на Pb, Cd и Zn към крайния продукт. Таблица 4.5.2.

След анализа на получените резултати се установява съответствие с принципите, заложи в Европейската фармакопея (Ph. Eur.), документите на Европейската агенция по лекарствата (ЕМА) и насоките на Световната здравна организация (WHO). В съответствие с тези регулаторни рамки етеричните масла се разглеждат като матрица с нисък риск по отношение на съдържание на тежки метали, обусловен от тяхната летливост и специфични физикохимични свойства.

Получените резултати потвърждават, че процесът на воднопарна дестилация, в комбинация с физиологичните механизми за задържане на металите в растителните тъкани, осигурява ефективно ограничаване на преноса на Pb, Cd и Zn към маслената фаза.

Въпреки високите концентрации на тежки метали в растителната биомаса, етеричните масла се характеризират с многократно по-ниско съдържание на Pb, Cd и Zn, което потвърждава, че те представляват селективно обогатена летлива фракция в системата „почва – растение – етерично масло“.

Следователно, дестилационният процес функционира като ефективна физикохимична бариера срещу преноса на тежки метали към крайния продукт, като по този начин се гарантира неговото качество, безопасност и съответствие с действащите фармакопейни и регулаторни изисквания.

4.6. Химичен състав и хемотипна принадлежност на етеричните масла

Анализът на химичния състав на етеричните масла е извършен с цел да се оцени влиянието на почвеното замърсяване с тежки метали върху вторичния метаболизъм на растенията и качеството на получените продукти.

Получените резултати показват, че независимо от високите концентрации на Pb, Cd и Zn в част от изследваните видове, етеричните масла запазват характерния за съответния вид химичен профил и ясно дефинирана хемотипна принадлежност. Наблюдаваните изменения засягат основно относителните количества на отделните терпенови групи, без да водят до промяна в химичната идентичност на маслата (Таблица 4.6.1.).

Видовете се характеризират със стабилни и специфични хемотипи: *A. dracunculus* – фенилпропаноиден тип, *A. absinthium* – сабинен–мирценов тип, *T. balsamita* – карвон– α -туйон тип, *T. vulgare* – хризантенил-ацетатен тип, *A. millefolium* – сесквитерпенов бисабололов тип.

Общ терпенов профил и хемотипна характеристика

Анализираните етерични масла показват ясно изразени видови различия както по добив, така и по химичен състав.

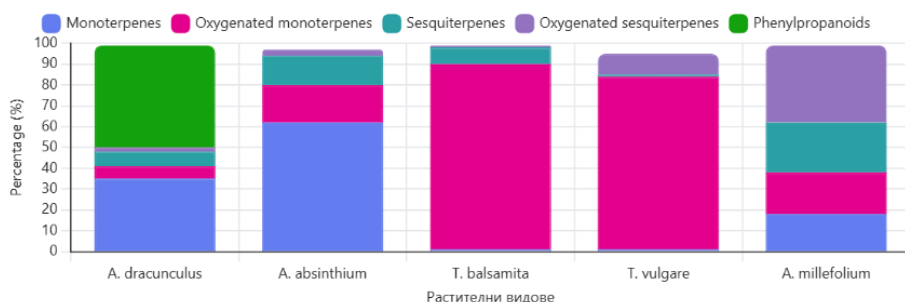
Таблица 4.6.1. Обобщена характеристика на етеричните масла

Растителен вид	Добив на етерично масло (%)	Доминиращ клас съединения	Основни компоненти (>10%)	Хемотип
<i>Artemisia dracunculus</i> L.	1.10	Фенилпропаноиди	Сабинен, елемицин, изоелемицин, метилевгенол	смесен сабинен / елемицин / изоелемицин / метилевгенол
<i>Artemisia absinthium</i> L.	0.25–0.40	Монотерпенови въглеводороди	Сабинен, β -мирцен	сабинен–мирцен
<i>Tanacetum balsamita</i> L.	1.28–1.45	Оксигенирани монотерпени	Карвон, α -туйон	карвон– α -туйон
<i>Tanacetum vulgare</i> L.	0.35–0.50	Монотерпенови естери	trans-хризантенил ацетат, β -туйон	trans-chrysanthemyl acetate
<i>Achillea millefolium</i> L.	0.35–0.40	Сесквитерпени	α -бисаболол, α -бисаболол оксид В, β -кариофилен	смесен α -бисаболол / β -кариофилен

Таблица 4.6.2. Разпределение на основните терпенови групи (%)

Растителен вид	Монотерпенови въглеводороди	Оксигенирани монотерпени	Сесквитерпенови въглеводороди	Оксигенирани сесквитерпени	Фенилпропаноиди
<i>A. dracunculus</i>	35.05	5.57	7.25	2.21	48.98
<i>A. absinthium</i>	60.47–63.39	17.71–18.50	12.24–16.86	2.21–3.06	–
<i>T. balsamita</i>	0.58–0.61	88.75–89.41	7.74–8.35	1.01–1.06	–
<i>T. vulgare</i>	1.12–1.50	80.67–85.25	0.83–1.12	8.66–12.08	–
<i>A. millefolium</i>	17–19	20–21	24–25	36–38	–

- *Tanacetum balsamita* се характеризира с карвон– α -туйон хемотип и доминиране на оксигенирани монотерпени.
- *Tanacetum vulgare* принадлежи към trans-хризантенил ацетат хемотип с високо съдържание на монотерпенови естери.
- *Achillea millefolium* се отличава със сесквитерпеново доминиране и принадлежи към α -бисаболол/ β -кариофилен хемотип.
- *Artemisia dracunculus* се характеризира с доминиране на фенилпропаноиди и частично монотерпенови въглеводороди.
- *Artemisia absinthium* принадлежи към сабинен– β -мирцен хемотип с преобладаване на монотерпенови въглеводороди.



Фигура 4.6.1. Разпределение на терпеновите групи в етеричните масла

Влияние на тежкометалното замърсяване върху химичния състав

Съпоставянето на проби от замърсени и контролни участъци показва, че тежкометалното натоварване оказва **количествено, но не и качествено влияние** върху състава на етеричните масла.

Най-изразената тенденция е увеличаване на относителния дял на оксигенираните моно- и сесквитерпени при растенията, развиващи се върху замърсени почви. Това преструктуриране се интерпретира като адаптивен метаболитен отговор, свързан с активиране на защитни механизми срещу оксидативен стрес, индуциран от тежките метали.

Въпреки тези промени **не се установява промяна в хемотипната принадлежност при нито един от изследваните видове**, което показва висока стабилност на основния вторичен метаболитен профил.

Таблица 4.6.3. Основни промени в състава на етеричните масла при условия на почвено замърсяване с тежки метали

Растителен вид	Съединения с понижено съдържание	Съединения с повишено съдържание	Основна тенденция
<i>A. dracunculus</i>	–	Оксигенирани монотерпени	Метаболитна адаптация
<i>A. absinthium</i>	Сабинен, β -мирцен, β -линалоол	Терпинен-4-ол, фитол, γ -терпинен	↑ оксигенирани производни
<i>T. balsamita</i>	Кетони, естери	Алкохоли, етери	Преструктуриране на ОМ
<i>T. vulgare</i>	α -туйон	trans-хризантенил ацетат	Засилена естерна фракция
<i>A. millefolium</i>	Хамазулен, β -пинен	α -бисаболол, бисаболол оксиди	↑ защитни сесквитерпени

Интегрирана интерпретация

Интегрираният анализ показва, че тежките метали действат като абиотичен стресов фактор, който индуцира количествени изменения във вторичния метаболизъм на растенията.

Наблюдаваните промени са насочени основно към увеличаване на оксигенираните терпенови съединения, които участват в антиоксидантната защита и детоксикацията на реактивни кислородни форми.

В същото време вторичният метаболизъм се характеризира с висока структурна стабилност, тъй като видовата хемотипна принадлежност остава непроменена. Това показва баланс между метаболитна пластичност и генетично детерминирана химична идентичност.

Особено важно е, че въпреки високата акумулация на Pb, Cd и Zn в растителната биомаса, етеричните масла запазват своята фармацевтична стойност и типичен химичен профил.

Резултатите показват, че тежките метали влияят основно върху количествения състав на вторичните метаболити, но не променят химичната идентичност на етеричните масла. Въпреки високата акумулация на Pb, Cd и Zn в растителната биомаса, получените масла се характеризират с ниско съдържание на метали и запазен фармацевтичен

профил, което потвърждава тяхната безопасност и технологична стабилност.

Концептуален модел

Получените резултати позволяват формулиране на концептуален модел за взаимодействие в системата „почва – растение – етерично масло“.

Моделът показва, че почвеното замърсяване влияе върху акумулацията на тежки метали в растителната биомаса и количествения състав на вторичните метаболити, но има ограничено влияние върху крайния продукт – етеричното масло, поради: физиологични бариери в растението и селективност на дестилационния процес

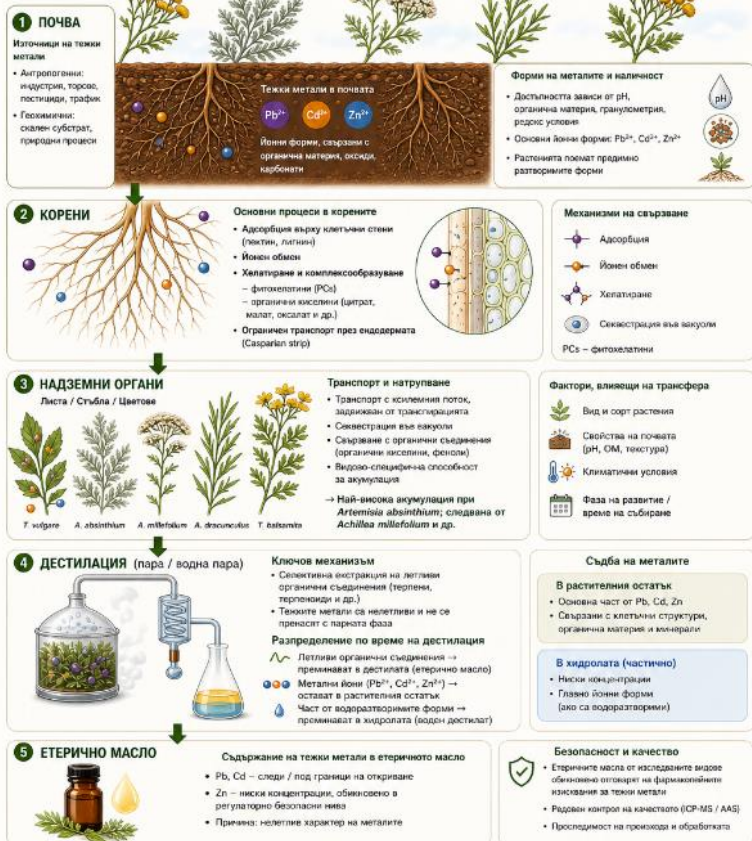
В резултат се наблюдава ясно разграничение между: металната акумулация в биомасата и химичната стабилност на етеричните масла.

Обобщено, резултатите показват, че поведението на Pb, Cd и Zn в системата „почва – растение – етерично масло“ се определя както от геохимичните характеристики на почвата, така и от видовоспецифичните физиологични особености на растенията. Установени са съществени различия във фиторемедиационния потенциал и толерантността на изследваните видове, като *Artemisia absinthium* се откроява като най-перспективен акумулатор и фитоекстрактор. Въпреки високото натрупване на тежки метали в растителната биомаса, етеричните масла запазват характерния си химичен профил и се характеризират с ниско съдържание на Pb, Cd и Zn, което потвърждава тяхната безопасност и практическа приложимост.

ОБОБЩЕН ГРАФИЧЕН МОДЕЛ „ПОЧВА → РАСТЕНИЕ → ЕТЕРИЧНО МАСЛО“

Концептуален модел на трансфера на тежки метали при ароматични растения

Tanacetum vulgare *Artemisia absinthium* *Achillea millefolium* *Artemisia dracunculoides* *Tanacetum balsamita*



РЕАЛНИ КОЕФИЦИЕНТИ ЗА ТРАНСФЕР НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ ПРИ ИЗСЛЕДВАНИТЕ ВИДОВЕ

Pb (олово)				Cd (кадмий)				Zn (цинк)			
Вид	Pb BCF (корен/почва)	Pb TF (надземна/корен)	Pb BAC	Вид	Cd BCF (корен/почва)	Cd TF (надземна/корен)	Cd BAC	Вид	Zn BCF (корен/почва)	Zn TF (надземна/корен)	Zn BAC
T. balsamita	0.23	1.20	0.28	T. balsamita	0.64	1.33	0.85	T. balsamita	0.16	1.85	0.27
T. vulgare	0.08	2.90	0.26	T. vulgare	0.61	1.82	1.11	T. vulgare	0.04	4.51	0.34
A. millefolium	0.40	1.58	0.84	A. millefolium	1.59	1.09	1.73	A. millefolium	0.21	2.84	0.59
A. absinthium	0.76	2.94	1.05	A. absinthium	1.60	3.00	4.79	A. absinthium	0.62	1.97	1.22
A. dracunculoides	0.04	4.20	0.41	A. dracunculoides	0.06	6.03	0.59	A. dracunculoides	0.02	15.90	0.36

Дефиниции

BCF (Bioconcentration Factor): съотношение на концентрацията в корени към тази в почвата.

TF (Translocation Factor): съотношение на концентрацията в надземните органи към тази в корените.

BAC (Bioaccumulation Coefficient): обща способност за акумулация в надземните органи спрямо почвата.



Забележка: Стойностите са получени при контролирани условия и могат да варират в зависимост от почвените и климатичните условия, степента на замърсяване и агроелектронските практики.

Фигура 4.6.2. Концептуален модел на взаимодействието в системата „почва – растение – етерично масло“

5.1. ОБЩИ ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Настоящото дисертационно изследване представя интегриран анализ на поведението на тежките метали Pb, Cd и Zn в системата „почва – растение – етерично масло“ чрез комбиниран почвохимичен, фиторемедиационен и фармакогностичен подход.

Резултатите показват, че натрупването и трансферът на тежките метали в растенията представляват комплексен процес, който се определя от взаимодействието между геохимичните характеристики на почвата, физиологичните особености на растенията и технологичните параметри на извличане на етерични масла.

Установено е, че изследваните видове от семейство Asteraceae проявяват ясно изразена видово- и органоспецифична акумулация на тежки метали. Кореновата система функционира като основна бариерна и детоксикираща структура, докато надземните органи представляват основните акумулационни компартменти и източник на фармакогностично значима биомаса.

Доказано е, че високите концентрации на Pb, Cd и Zn в растителната биомаса не водят до съответно натрупване в етеричните масла. Това се обяснява с действието на „двоен селективен филтър“, включващ биологична имобилизация на металите в тъканите и селективно извличане на летливи органични съединения при дестилация.

Установено е, че тежкометалното замърсяване не променя хемотипната идентичност на етеричните масла, а води основно до количествени изменения в терпеновия профил, без загуба на химична специфичност.

Въз основа на получените резултати се потвърждава, че етеричномаслените растения могат едновременно да участват във фиторемедиационни процеси и да осигуряват безопасни фармакогностично ценни продукти при условия на антропогенно натоварване.

5.2. ОСНОВНИ ИЗВОДИ

1. Почвите в района на КЦМ – Пловдив са силно замърсени с Pb, Cd и Zn, като съдържанията значително надвишават фоновите и нормативните стойности, а геохимичните индекси потвърждават висока степен на антропогенно натоварване.
2. Неутралната до слабо алкална реакция на почвите, наличието на карбонати, органично вещество и Fe–Mn оксиди формират значим буферен капацитет, който ограничава мобилността на металите и подпомага тяхното дългосрочно задържане.

3. Установени са съществени различия в поведението на металите: Cd се характеризира с най-висока подвижност и бионаличност, докато Pb и Zn са по-силно фиксирани чрез сорбция, комплексообразуване и утаяване.
4. Бионаличните форми на Pb, Cd и Zn представляват по-надежден индикатор за трансфер в системата „почва – растение“ в сравнение с общото съдържание в почвата.
5. Налице е ясно изразена видово- и органоспецифична акумулация, при която корените действат като бариера, а листата и цветовете – като основни акумулационни органи.
6. По показателите BCF, TF и BAC се установява градиент на акумулационен потенциал: *Artemisia absinthium* > *Achillea millefolium* > *Tanacetum spp.* > *Artemisia dracunculus*, като първият вид се отличава с най-висок фитоекстракционен капацитет.
7. Натрупването на тежки метали в биомасата не води до съществено замърсяване на етеричните масла поради комбинираното действие на биологични бариери и селективността на дестилацията.
8. Замърсяването с Pb, Cd и Zn не променя хемотипната принадлежност на етеричните масла, а води до количествени изменения в терпеновия профил.
9. Концептуалният модел на „двоен селективен филтър“ обяснява ограниченото преминаване на тежки метали към етеричните масла и потвърждава възможността за комбинирано екологично и производствено използване на изследваните видове.

5.3. НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. За първи път е извършен интегриран анализ на системата „почва – растение – етерично масло“ при представители на семейство Asteraceae, отглеждани в условия на индустриално замърсяване с Pb, Cd и Zn, като са обединени почвохимичен, фиторемедиационен и фармакогностичен подход.
2. Установени са закономерности в акумулацията, транслокацията и органоспецифичното разпределение на Pb, Cd и Zn при изследваните растителни видове, които разкриват различни адаптационни стратегии към металния стрес.
3. Разработена е функционална класификация на изследваните растителни видове въз основа на показателите BCF, TF, BAC и

ЕФ, позволяваща сравнителна оценка на техния фиторемедиационен потенциал и разграничаване на видовете с преобладаваща фитоекстракционна или фитостабилизираща стратегия.

4. Предложен е концептуален модел на „двоен селективен филтър“, който обяснява ограничения трансфер на Pb, Cd и Zn от почвата и растителната биомаса към етеричните масла чрез съвместното действие на физиологичните бариерни механизми и селективността на процеса на воднопарна дестилация.
5. Доказано е, че повишеното съдържание на Pb, Cd и Zn в растителната биомаса не води до съществено замърсяване на етеричните масла и не променя тяхната хемотипна принадлежност, а предизвиква единствено количествени изменения в относителното съдържание на отделни терпенови компоненти.
6. Разширени са научните познания за взаимодействието между тежките метали, почвените характеристики и вторичния метаболизъм на ароматните и лечебните растения, като е обоснована възможността за съчетаване на фиторемедиация с производство на безопасни етерични масла.

5.4. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Идентифицирани са растителни видове с потенциал за фиторемедиация, което създава основа за приложение във фитотехнологии за стабилизация и извличане на тежки метали.
2. Оценена е безопасността на етеричните масла от растения, отглеждани при замърсени почви, като е доказано, че не се наблюдава значима контаминация на крайния продукт.
3. Формулирани са насоки за комбинирано приложение на Asteraceae видове в замърсени терени с цел едновременно екологично възстановяване и производство на ценни суровини.
4. Предложен е приложим концептуален модел за оценка на риска и потенциала на растителни системи в условия на замърсена среда.

5.5. ПРЕПОРЪКИ

1. *Artemisia absinthium* и *Achillea millefolium* се препоръчват за фиторемедиационни приложения поради висок акумулационен и транслационен потенциал.

2. При фитоекстракционни технологии е необходимо контролирано управление и безопасно третиране на замърсената биомаса, за да се избегне вторично замърсяване.
3. Видовете от род *Tanacetum* са подходящи за фитостабилизация, докато *Artemisia dracunculus* е подходящ за култивиране в замърсени райони поради ниско натрупване на метали.
4. Бъдещи изследвания трябва да се насочат към дългосрочна динамика на металното натрупване, многокомпонентни замърсявания и влиянието им върху качеството на етеричните масла.

Научни публикации

1. **Maria Ihtyarova**, Violina Angelova. Heavy metal accumulation and chemical composition of essential oils of cotsmary(*Tanacetum vulgare* L.) cultivated on heavy metal contaminated soils, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering,, XII, 320 – 329, 2023, Print ISSN 2285-6064, CD-ROM ISSN 2285-6072, Online ISSN 2393-5138, ISSN-L 2285-6064.
2. Violina Angelova, **Maria Ihtyarova**. Heavy metal accumulation and chemical composition of the essential oils of yarrow (*Achillea millefolium* L.) cultivated on heavy metal-contaminated soils. Agricultural Sciences/Agrarni Nauki, vol.15 (36),67 – 76, 2023.
3. Maria Ihtyarova, Violina Angelova. Soil metal contamination and pollution indices in the vicinity of a non-ferrous metal smelter, Plovdiv (Bulgaria). Anniversary Scientific Conference “80 Years Agricultural University – Plovdiv: Traditions Meet Innovations”. Agricultural University – Plovdiv, Scientific Works/Научни трудове, vol. LXVII, book 1, 260-269, 2025
4. Violina Angelova, **Maria Ihtyarova**. Evaluation of phytoremediation potential of plants from *Asteraceae* family. Conference paper: 60th Croatian & 20th International Symposium on Agriculture, Bol, Brac Island, Croatia, 1-6 June 2025. Proceedings, 2025, 247-251.
5. Violina Angelova, **Maria Ihtyarova**. Potential of Selected Aromatic Asteraceae Species for the Phytoremediation of Heavy Metal–Contaminated Soils. Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, Environmental Engineering, Vol. XV, 2026.

Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using Species of the Family Asteraceae (Summary)

The present dissertation investigates the behavior of lead (Pb), cadmium (Cd), and zinc (Zn) in the soil–plant–essential oil system in five medicinal and aromatic plant species: *Artemisia absinthium* L., *Artemisia dracunculus* L., *Achillea millefolium* L., *Tanacetum balsamita* L., and *Tanacetum vulgare* L., collected from areas affected by anthropogenic pollution.

The study evaluates the accumulation, translocation, and phytoremediation potential of these species, as well as the influence of heavy metal contamination on the quality, safety, and chemical composition of the obtained essential oils.

The results reveal significant interspecific differences in the uptake and accumulation of Pb, Cd, and Zn. *Artemisia absinthium* exhibits the highest values of the bioconcentration factor (BCF), translocation factor (TF), biological accumulation coefficient (BAC), and enrichment factor (EF), identifying it as the most effective phytoextractor among the investigated species. *Achillea millefolium* shows high accumulation capacity, particularly for cadmium, whereas *Tanacetum* species display intermediate phytoremediation potential. *Artemisia dracunculus* is characterized by limited uptake and accumulation of heavy metals.

Correlation analysis indicates that metal accumulation depends primarily on their bioavailable fraction rather than on their total soil concentration. Hierarchical cluster analysis distinguishes the investigated species according to their phytoremediation potential, with *Artemisia absinthium* forming a separate cluster with the highest accumulation capacity.

The essential oils contain only trace amounts of Pb, Cd, and Zn despite the elevated metal concentrations in plant biomass, demonstrating that steam distillation effectively limits heavy metal transfer into the oil fraction. The obtained values comply with the principles of the European Pharmacopoeia (Ph. Eur.), the European Medicines Agency (EMA), and the World Health Organization (WHO), confirming the safety of the essential oils.

Chemical analysis shows that heavy metal contamination causes quantitative changes in terpene composition without altering the characteristic chemotype of any investigated species. The increase in oxygenated mono- and sesquiterpenes is interpreted as an adaptive response to oxidative stress, while the overall chemical identity of the essential oils remains unchanged.

In conclusion, Pb, Cd, and Zn behavior in the soil–plant–essential oil system is governed by both soil geochemistry and species-specific physiological mechanisms. *Artemisia absinthium* is identified as the most promising species for phytoextraction, whereas the essential oils retain their characteristic chemical profile and very low heavy metal concentrations, confirming their pharmaceutical quality, safety, and practical applicability.