

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Нафти, газу та екології

Кафедра екології, води та природоохоронних технологій.

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища



ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
ДО КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ

на тему **Дослідження процесів фіторемедіації ґрунтів, забруднених нафтою
та нафтопродуктами**

Здобувача Лазеби О.В.

2 курсу ТЗС-467 групи

Керівник доцент Мадані М.М.

Кваліфікаційна робота допускається до захисту

Рішення кафедри від _____ 2023 р., протокол № _____

Завідувач кафедри ЕВтаПТ _____ Олексій ГАРКОВИЧ

Одеса - 2023 рік

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Нафти, газу та екології

Кафедра екології, води та природоохоронних технологій.

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища

ЗАТВЕРДЖУЮ

завідувач кафедри

к-т біол. наук, доц.

_____ **О.Л. Гаркович**

“ ____ ” _____ 2023 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Лазеби Олександра Васильовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Дослідження процесів фітореMediaції ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами»

Затверджена наказом ОНТУ від “27” 01 2023 року, наказ № 21-03

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи 01.12.23.

3. Вихідні дані до роботи методи та технології ремедіації ґрунтів від нафти та нафтопродуктів ; матеріали переддипломної практики: застосування технологій фітореMediaції для очищення ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами

4. Перелік питань, які потрібно розробити схарактеризувати нафтопродукти як джерело забруднення довкілля; здійснити порівняльний аналіз існуючим технологіям ремедіації нафтозабруднених ґрунтів; обґрунтувати можливість застосування фітореMediaції за використання макрофітів для очищення ґрунтів від нафтопродуктів; експериментально перевірити ефективність фітореMediaції за використання макрофітів для очищення ґрунтів від нафтопродуктів

5. Перелік графічного матеріалу (з зазначенням обов'язкових креслень) таблиці та схеми, що відображають хід виконання випускної кваліфікаційної роботи

6. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів роботи, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. Проблема деградації нафтопродуктів у ґрунтах та методи їх ремедіації у природних умовах	Мадані М.М., к.т.н, доц.	02.08	29.08
2. Матеріали та методи дослідження	Мадані М.М., к.т.н, доц.	29.08	19.09
3. Теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка ефективності застосування фіторемедіаційних технологій для очищення ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами	Мадані М.М., к.т.н, доц.	19.09	17.10
4. Експериментальні дослідження	Мадані М.М., к.т.н, доц.	17.10	07.11
5. Охорона праці та ЦЗ	Мадані М.М., к.т.н, доц.	07.11	30.11

7. Дата видачі завдання 02.08.2023 р.

Керівник Марія МАДАНІ

Завдання прийняв до виконання Олександр ЛАЗЕБА

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів випускного проекту (роботи)	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Нафтопродукти як джерело забруднень довкілля	29.08.23	
2	Технології ремедіації ґрунтів	29.08.23	
3	Матеріали та методи дослідження	19.09.23	
4	Теоретичне обґрунтування удосконалення комплексної технології фіторемердіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами	17.10.23	
5	Експериментальна перевірка можливості застосування технології фіторемердіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами	07.11.23	
6	Охорона праці та ЦЗ	30.11.23	
7	Оформлення результатів виконаної роботи	01.12.23	

Здобувач-дипломник Олександр ЛАЗЕБА

Керівник роботи Марія МАДАНІ

Несу відповідальність за ідентичність електронного та друкованого варіантів кваліфікаційної роботи, даю згоду на обробку персональних даних та не заперечую проти розміщення кваліфікаційної роботи на офіційних web-ресурсах ОНТУ.

Підтверджую, що в кваліфікаційній роботі відсутні порушення норм академічної доброчесності.

Здобувач-дипломник Олександр ЛАЗЕБА _____

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до випускної кваліфікаційної роботи: сторінок – 84, рис. – 7 табл. – 7, формули – 12, література – 83.

Перелік ключових слів: технології ремедіації ґрунтів, біологічні методи, біоремедіація, фіторемедіація, макрофіти, нафтопродукти.

Тема: Дослідження процесів фіторемедіації ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами.

Об'єкт досліджень: ґрунти, контаміновані нафтопродуктами.

Предмет досліджень: фіторемедіація ґрунту.

Мета досліджень Метою роботи є розроблення та обґрунтування технології фіторемедіації ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами щодо зниження техногенного навантаження на ґрунти за допомогою застосування комплексного технологічного-екологічного рішення.

Кваліфікаційна робота магістра складається з таких розділів:

Розділ 1. У 1 розділі висвітлено проблеми деградації нафтопродуктів у ґрунтах та методи їх ремедіації у природних умовах. Викладена загальна характеристика нафтопродуктів як джерела забруднень довкілля, схарактеризовані технології ремедіації ґрунтів. Здійснено аналіз перспектив впровадження сучасних способів та засобів ремедіації територій, забруднених нафтопродуктами

Розділ 2. Матеріали та методи дослідження. Визначені об'єкти, охарактеризовані методи дослідження та розроблена програма проведення дослідження.

Розділ 3. Обґрунтовано пропозиції щодо впровадження технології очищення нафтозабруднених ґрунтів методами біоремедіації. Теоретично обґрунтовано та експериментально перевірено можливість застосування фіторемедіації за використання макрофітів для очищення ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами.

Розділ 4. Наведено правила безпеки та обов'язкові вимоги для роботи в лабораторії. Здійснено аналіз потенційно небезпечних та шкідливих факторів. Схарактеризовано вимоги до охорони праці при організації робочого місця працівника.

Розділ 5. У розділі в рамках інформації щодо надзвичайних ситуацій, було розраховано характер руйнування лабораторії, у разі вибуху балону з киснем.

ЗМІСТ

	Сторінки
ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМА ДЕГРАДАЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ У ГРУНТАХ ТА МЕТОДИ ЇХ РЕМЕДІАЦІЇ У ПРИРОДНИХ УМОВАХ.....	5
1.1. Нафтопродукти як джерело забруднень довкілля.....	5
1.2. Технології ремедіації ґрунтів.....	17
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	36
2.1. Загальна методика експериментальних досліджень.....	36
2.2. Методика виконання вимірювань масової концентрації нафтопродуктів гравіметричним методом.....	37
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ФІТОРЕМЕДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ГРУНТІВ, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОЮ ТА НАФТОПРОДУКТАМИ.....	44
3.1. Теоретичне обґрунтування удосконалення комплексної технології фіторемедіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами.....	44
3.2. Експериментальна перевірка можливості застосування технології фіторемедіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами.....	52
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	62
4.1. Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих факторів.....	62
4.2. Вимоги до охорони праці при організації робочого місця працівника.....	63
4.3. Забезпечення нормативних значень показників мікроклімату і чистоти повітря.....	64
4.4. Освітлення робочого місця, заходи і засоби для забезпечення нормованих показників освітлення.....	65
4.5. Заходи і засоби для забезпечення нормованих значень шуму та вібрації.....	66
4.6. Забезпечення необхідного санітарного стану.....	67
4.7. Заходи і засоби для захисту працюючих від ураження електричним струмом.....	67
4.8. Забезпечення пожежовибухобезпеки.....	68
РОЗДІЛ 5. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ.....	69
ВИСНОВКИ.....	72
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	75

ВСТУП

Актуальність дослідження. Забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами нині є глобальною проблемою. За ступенем шкідливого впливу на екосистеми нафта та нафтопродукти посідають друге місце після радіоактивного забруднення.

Відновлення ґрунтів, охорона їх від забруднення є однією з найскладніших наукових проблем сучасності, що потребує проведення комплексу фізико-хімічних і біологічних заходів. Актуальним та важливим як у теоретичному, так і в прикладному аспектах є розробка нових способів ремедіації забруднених ґрунтів.

Біоремедіація є одним із найефективніших методів дезактивації поліутантів у забрудненому ґрунті. Біоремедіація не вимагає екскавації ґрунту, сприяє збереженню й відновленню навколишнього середовища, сприяє поліпшенню якості ґрунтів, захисту їх від ерозії, може застосовуватися на великих площах.

Існуючі методи очищення не тільки недостатньо ефективні (ГДК нафтопродуктів – 0,05 мг/л), але й можуть завдавати додаткової шкоди навколишньому середовищу. Тому необхідність розробки та застосування нових, ефективних та екологічно нешкідливих методів очищення ґрунтів від нафтопродуктів очевидна.

Мета досліджень. Метою роботи є розроблення та обґрунтування технології фіторемедіації ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами щодо зниження техногенного навантаження на ґрунти за допомогою застосування комплексного технологічно-екологічного рішення.

Для досягнення поставленої мети визначено ряд завдань:

- схарактеризувати вплив нафтопродуктів на довкілля та ґрунти;
- провести порівняльний аналіз шляхів деструкції нафтопродуктів у природі;
- здійснити аналіз перспектив впровадження сучасних способів та

засобів ремедіації територій, забруднених нафтопродуктами;

- обґрунтувати пропозиції щодо впровадження технології очищення нафтозабруднених ґрунтів методами біоремедіації.

- теоретично обґрунтувати та експериментально перевірити можливість застосування фіторемедіації за використання макрофітів для очищення ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами.

Об'єкт досліджень: ґрунти, контаміновані нафтопродуктами.

Предмет досліджень: фіторемедіація ґрунту.

Методи дослідження – спеціальні аналітичні, хімічні, фізико-хімічні.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМА ДЕГРАДАЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ У ҐРУНТАХ ТА МЕТОДИ ЇХ РЕМЕДІАЦІЇ У ПРИРОДНИХ УМОВАХ

1.1. Нафтопродукти як джерело забруднень довкілля

Нині нафта та нафтопродукти є найпоширенішим і затребуваним джерелом енергії у світі. При геологорозвідувальних роботах та освоєнні вуглеводневої сировини основними забруднювачами природних екосистем є нафта та продукти її переробки. Згідно з опублікованими даними [1, 2, 3], втрати нафти у світі при її видобутку, переробці та використанні перевищують 45 млн. т на рік, що становить близько 2% річного видобутку, причому з них 22 млн. тонн (0,97% нафти, що видобувається) губляться на суші. Внаслідок недосконалості технологій її видобутку, транспортування та переробки вона є найпоширенішим забруднювачем територій та акваторій у світовому масштабі [1 – 4].

За своїм навантаженням на природне середовище нафтове забруднення може бути поділено на «залпове» (аварійні розливи нафти) та «поступове» (різного роду витоку та втрати нафти та нафтопродуктів під час виконання робіт нафтогазового комплексу) [4].

Аварійні розливи нафти дають максимальне одноразове навантаження на ґрунтові екосистеми. Саме аварійні розливи нафти вимагають термінових заходів для їх ліквідації, залучення спеціальної техніки, технології, значної кількості робітників – ліквідаторів. Ліквідація цього виду забруднення, як правило, поділяється на два етапи: перший – збір нафти, що розлилася, другий – доочищення території від забруднювача, що залишився [4].

При оцінці наслідків такого забруднення не завжди можна передбачити – чи повернеться екосистема до сталого стану, чи буде незворотно деградувати [1 – 4].

Другим різновидом нафтового забруднення є поступове, найчастіше, багаторічне надходження у ґрунт нафти та продуктів її переробки. Такі

забруднення спостерігаються під час виробництва нафтопошукових і розвідувальних робіт, на нафтопромислах, на територіях нафтопереробних заводів, складування паливно-мастильних матеріалів, на заправних станціях, шляхом прямування нафтопроводів, за маршрутами курсування наземного транспорту тощо [5].

При поступовому багаторічному забрудненні нафта і нафтопродукти проникають углиб ґрунту, порушуючи в ньому екологічну рівновагу. При проникненні в глибші горизонти відбувається забруднення ґрунтових і підземних вод, а за певних умов – утворення техногенних скупчень вуглеводнів [5].

Органогенна природа нафтового забруднення не залишає його інертним стосовно забрудненого об'єкта – відбувається зміна геохімічних, агрохімічних, фізико-хімічних характеристик, активності ґрунтового біоценозу, газового режиму ґрунтів. Виявлення динаміки та характеру зміни цих параметрів є важливим для прогнозу негативних наслідків нафтового забруднення. Зміни основних характеристик ґрунту, що відбулися під дією нафтового забруднення, можуть бути незворотні і настільки серйозні, що під сумнів ставиться перспектива рекультивації таких ґрунтів. У разі незначного порушення цих параметрів, у порівнянні з фоном, зростає ймовірність відновлення ґрунтами екологічної рівноваги шляхом самоочищення або застосування технології очисних та рекультиваційних робіт [6].

Обґрунтований прогноз розвитку екологічної ситуації у процесі пошуків, освоєння родовищ вуглеводневої сировини, її переробки та транспортування та створення ефективних методів та технологій відновлення природного середовища можливі лише на основі надійних теоретичних та експериментальних моделей взаємодії нафти з природним середовищем та її трансформації у процесі такої взаємодії.

Основу експериментальних моделей мають становити результати комплексного нафтоєкологічного моніторингу.

Згідно з сучасними уявленнями, завданнями будь-якого моніторингу є:

- констатація ступеня забруднення природних екосистем;
- управлінські функції щодо запобігання та зниження антропогенного навантаження з проведенням відповідних заходів;
- прогноз негативних наслідків забруднення довкілля [7].

Токсичний ефект нафти і нафтопродуктів по відношенню до всіх форм життя відомий давно і пояснюється розрідженням ліпідного шару цитоплазматичної мембрани у присутності нафти. Тому нафта і нафтопродукти повинні розглядатися як один із найбільш небезпечних забруднювачів навколишнього середовища через їх високу токсичність та величезні масштаби потрапляння в біосферу [2, 8].

Мікробіота. Мікроорганізми надзвичайно швидко реагують на нафтове забруднення, що проявляється у зміні їх чисельності та таксономічного складу. Одні з них є чутливими до впливу нафти, тоді як інші можуть брати участь у руйнуванні вуглеводнів. У зв'язку з цим, при забрудненні біотопу нафтою або нафтопродуктами відбувається поступова зміна домінантів мікробної спільноти. Легкі фракції нафти частково утилізують гетеротрофні мікроорганізми де вони виступають як субстрат для їх живлення. Важкі фракції не токсичні для них, але й активно не метаболізуються [2, 8].

При попаданні нафти та нафтопродуктів у ґрунт змінюється співвідношення між окремими групами мікроорганізмів, порушується напрямок метаболізму, пригнічуються процеси азотфіксації, нітрифікації, руйнування целюлози, відбувається накопичення продуктів, що важко окислюються, зменшується кількість корневих виділень і органічних залишків рослин. Нафтопродукти заповнюють поровий простір, витісняють ґрунтове повітря, тобто різко змінюють аерацію ґрунтів. Утворення бітумінозної кірки ще більше погіршує їх водно-повітряний режим. Відбувається склеювання структурних компонентів, помітно збільшується в'язкість та щільність ґрунтової маси. Пригнічується дихальна активність та мікробне самоочищення внаслідок втрати ґрунтом його природних

властивостей: руйнується його структура, здатність до проникнення кисню та води, змінюється реакція середовища, виникає анаеробіоз, уповільнюються темпи біогеохімічних процесів. Зниження концентрації кисню сприяє розвитку анаеробних мікроорганізмів. Розвиток аеробної мікробіоти, зокрема грибів, загальмовується [2, 8].

Бентос. До складу донних видів входять три відносно автономні угруповання: бентосні безхребетні, фітобентос та донні іхтіоценози. Існує позитивна кореляція між вмістом нафтових вуглеводнів у пелагічних та донних організмах та їх вмістом відповідно у воді та донних осадах. Концентрації поліароматичних вуглеводнів (ПАВ) у гідробіонтах, як мінімум, на два-три порядки перевищують відповідні значення для водного середовища. У водному середовищі створюються сприятливі умови для акумуляції забруднюючих речовин, особливо ПАВ, у тканинах гідробіонтів з підвищеним вмістом ліпідів – мозку, печінки, травних залоз та гонад. Бентосні безхребетні (особливо двостулкові молюски) через менш розвинені порівняно з рибами ферментні та метаболічні системи, а також за рахунок високої фільтраційної активності та проживання на дні мають, як правило, підвищену здатність до накопичення нафтових сполук. Так накопичення вуглеводнів мідіями залежить від низки факторів: ступеня вихідного забруднення, фізіологічного стану, пов'язаного з відсутністю (недоліком) поживних речовин; хімічного спектру вуглеводнів .

Нафтозабруднені ґрунти та донні осади вирізняються мізерною видовою різноманітністю при високій чисельності та біомасі витривалих до забруднення форм, а при сильному хронічному забрудненні спостерігається пригнічення всього співтовариства, включаючи навіть резистентні форми. Разом з тим бентосні організми стійкіші до нафтового забруднення проти планктонних, гинуть при концентраціях нафти порядку 0,01-0,001 мг/л [2, 8].

Орнітофауна. Імовірність забруднення птахів нафтопродуктами визначається тривалістю їхнього контакту з водою та способом добування корму. Так, птахи сімейств гагароподібні, веслоногі, чистикові та

гусеподібні найбільше взаємодіють з водою, значна частина їх активності полягає у плаванні на поверхні води. Загальною рисою їхньої поведінки є більш менш глибоке пірнання з положення «плавання на поверхні» при видобутку корму, від чого підгрупа отримала назву пірнаючі. Ця група птахів дуже сильно страждає під час нафтових розливів: при контакті оперення з поверхнею води, зтягнутою плівкою нафтопродуктів, втрачає свої теплоізоляційні та водозахисні властивості. Оперення птахів забруднюється нафтою, намокає, і вони гинуть від порушення терморегуляції (переохолодження), оскільки їх тіло не ізольоване від водного середовища тією повітряною подушкою, яку створює оперення. Крім цього пір'я може злипатися, у результаті чого птах неспроможний злетіти. Птахи заковтують нафту, коли чистять дзьобом пір'я, п'ють, вживають забруднену їжу та дихають випарами [2, 8].

Ссавці. Водні ссавці не менше за інших страждають при нафтовому забрудненні: під час потрапляння нафтопродуктів всередину організму можуть бути уражені життєво важливі органи, особливо кишечник, печінка, нирки і легені. Відомо, що легкі фракції вуглеводнів (алкани) викликають наркоз та судоми; ароматичні та нафтенові – впливають на кров та кровотворні органи. Тривалий вплив нафти є причиною функціональних змін центральної нервової системи, ураження печінки, щитовидної залози, слизових оболонок, порушень нормального перебігу ембріогенезу. Повідомляється також про вплив важких фракцій нафти на репродуктивну систему ссавців [2, 8].

Дослідження з проблем моніторингу навколишнього середовища набули широкого розвитку в 60-х роках минулого століття, коли людство усвідомило екологічну небезпеку, що насувається, і всерйоз зайнялося охороною навколишнього середовища і вивченням впливу забруднювачів на різні складові природних екосистем і на здоров'я людини.

За минулі роки в галузі нафтоекологічного моніторингу накопичено величезний фактичний матеріал щодо зміни різних параметрів ґрунтових

екосистем під впливом вуглеводневого забруднення. На жаль, ці дослідження проводилися без єдиної програми, без належної координації і підпорядкування єдиної мети.

Це дуже ускладнює створення загальної моделі зміни ґрунтів під дією вуглеводневого забруднення в аеробних умовах.

У таблиці 1 зведено результати робіт низки дослідників [9 – 20], котрі займалися з'ясуванням впливу нафтового забруднення зміну деяких параметрів у поверхнево забруднених ґрунтах. Слід зазначити, що дослідження проводилися в різних кліматичних зонах, з різними типами ґрунтів, що відрізняються за мінералогічним складом, за ступенем та складом антропогенного навантаження, тривалістю забруднення та іншими параметрами. При дослідженні емісії CO_2 в нафтозабруднений ґрунт додатково вносилися мікробна маса та різні компоненти забезпечення її життєдіяльності [9 – 20].

Загальні тенденції впливу нафтового забруднення на ґрунтові екосистеми в умовах вільного доступу повітря за результатами перелічених вище робіт та зведені до наступного (табл. 1).

Нафта та продукти її переробки, потрапляючи у ґрунт, істотно змінюють його фізичні характеристики. Гідрофобні властивості забруднювача передаються ґрунтовим частинкам. Збільшення гідрофобності верхнього горизонту нафтозабрудненого ґрунту веде до зростання вологості горизонтів, що розташовані нижче. Це призводить до порушення водного та повітряного режиму, сприяє розвитку анаеробних процесів (денітрифікації, сульфатредукції). Змінюється щільність та пористість ґрунту, його хімічні властивості. Вода, що супроводжує нафту, часто містить високі концентрації солей натрію. Надлишкова концентрація натрію в ґрунтовому поглинаючому комплексі призводить до витіснення ним інших катіонів, що викликає помітне зростання значення рН.

Таблиця 1 – Зміна фонових значень характеристик різного типу ґрунтів під впливом вуглеводневого забруднення [9 – 20]

№	Параметр	Тип ґрунту	Забруднювач	Додаткові умови	Результати досліджень
1	Інтенсивність дихання ґрунту з виділення CO ₂	сірий лісовий важкосуглинистий	нафта, ароматичні вуглеводні	дріжджі, бактеріальні культури, активний мул	У лабораторних та мікропольових умовах підвищення емісії CO ₂
2		ґрунт	нафта	бактеріальні асоціації, біоорганічні добрива	підвищення емісії CO ₂
3		дерново-підзолистий	нафта	крохмаль	утворення CO ₂ різко зросло
4		піщаний, підзолистий	нафта	аерація	аерація значною мірою стимулює активність природного біоценозу у забруднених ґрунтах; підвищення емісії CO ₂
5	Ґрунтові мікроорганізми	Ґрунтові мікроорганізми у різних типах ґрунтів у різних кліматичних зонах відповідають на незначне нафтове забруднення підвищенням чисельності та посиленням активності. Зі збільшенням навантаження нафтового забруднення у ґрунтах знижується видове розмаїття мікроорганізмів, залишаються нечисленні їх види з підвищеною активністю, трофічні потреби яких відповідають конкретним умовам середовища. Масоване нафтове забруднення, що виникло при аварійних розливах, супроводжується гострою токсичною дією нафти на живі організми.			
6		ґрунт	нафта	зростає чисельність бактерій, чисельність актиноміцетів та грибів знижується	
7		чорнозем	сира нафта	значно підвищилася чисельність гетеротрофної мікрофлори, актиноміцетів, грибів, бактерій, що засвоюють мінеральний азот	
8		підзолисті	нафта	зросла чисельність бактерій, що використовують азот в органічній та мінеральній формах, знизилася чисельність грибів	
9		підзолисті	нафта	зниження чисельності целюлозо розкладних мікроорганізмів	
10	Агрохімічні показники	ґрунт	нафтове забруднення	різко збільшується співвідношення C : N, що сприяє іммобілізації азоту, відбувається різке збільшення	

				чисельності і активності мікроорганізмів, що беруть участь у кругообігу азоту - азотфіксації, амоніфікації та денітрифікації
11		піщані	нафту	збільшуються майже всі агрохімічні показники (рН, Са, Mg, Ст), зменшується значення NH_4^+ ; NO_3^- - залишається на рівні фону
12		суглинисті	нафта	збільшуються показники, особливо (Na^+ , K^+); SO_4^{2-} ; HCO_3^- ; NH_4^+ . Концентрація Fe знижується
13		торф'яні	нафта	рН - на рівні фону, збільшуються концентрації Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- . Вміст HCO_3^- знижується до нульового рівня
14		піщані	нафта	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ - знижується $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ - знижується
15		суглинисті	нафта	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ - зростає $\text{NO}^-/\text{PO}_4^{3-}$ - зростає
16		торф'яні	нафта	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ - знижується $\text{NO}^-/\text{PO}_4^{3-}$ - без змін
17	Динаміка процесів перетворення природних систем у різних біокліматичних умовах	грунти різних типів ландшафтно-геохімічних районів	нафта та нафтопродукти, мінералізовані промислові стоки, бурові розчини, шлами, геохімічно активні компоненти та інші техногенні фактори	Багаторічні спостереження за динамікою процесів перетворення природних систем у різних біокліматичних умовах свідчать, що існують як спільні для будь-яких регіонів, так і специфічні форми відповідей-наслідків. Загальні форми вторинних змін: 1) порушення вихідних балансів речовин та елементів; 2) порушення динамічної рівноваги та дестабілізація природних ґрунтового-геохімічних та ландшафтно-геохімічних процесів. Специфічні форми вторинних відповідей-наслідків мають ясно виражений географічний аспект – одне й те ж саме техногенне навантаження у різних природних умовах призводить до неоднакових результатів.

Надходження нафти в ґрунт викликає підвищення вмісту $C_{орг}$, внаслідок чого порушується кількісне відношення $C:N$, яке може досягати (400 – 420): замість 10:1, сприятливого для нормального розвитку мікроорганізмів та рослин. При нафтовому забрудненні відбувається зміна бітумінозних речовин і групового складу гумусу, що містяться в ґрунті, перерозподіл вихідних запасів ґрунтового органічного вуглецю в нижчих горизонтах [21].

У забруднених ґрунтах змінюються і агрохімічні властивості – знижується вміст таких важливих елементів живлення як калій, рухомий фосфор, змінюється співвідношення форм азоту.

При нафтовому забрудненні істотно модифікується ґрунтова мікробіота, причому різні групи мікроорганізмів реагують неоднаково: кількість одних (азотфіксуючі, амоніфікуючі, денітрифікуючі, гетеротрофи, спороутворюючі, бактерії, целюлозорозкладаючі гриби, актиноміцети) знижується, інших залишається практично постійною [8, 22].

Зміна видового складу деяких груп мікроорганізмів виявляє більш певний зв'язок зі ступенем та складом нафтового забруднення. За високого ступеня нафтового забруднення може статися повне придушення росту та розвитку мікроорганізмів.

Активізація життєдіяльності мікроорганізмів за певних концентрацій нафтового забруднення супроводжується генерацією газів, що змінює газовий режим ґрунтової екосистеми. У зоні вільного доступу повітря переважним компонентом у складі газів, що генеруються, є двооксид вуглецю. Змінюється не тільки якісний склад ґрунтового повітря, а й масштабність генерації газів.

Зона ускладненого доступу повітря до нафтозабрудненого ґрунту виникає при глибокому проникненні нафтового забруднення в нижчі горизонти або при аварійних розливах нафти, що перешкоджають надходженню повітря в поверхневий шар ґрунту. У тому й іншому випадку порушення кисневого балансу у системі призводить до зміни спрямованості

грунтових процесів. У таблиці 2 наведені деякі зміни порівняно з контролем ряду параметрів для різних типів ґрунтів [8, 11, 15, 23].

Таблиця 2 – Спрямованість змін характеристик різних типів ґрунтів під дією вуглеводневого забруднення в анаеробних умовах

Параметр	Зміни у порівнянні з незабрудненим (контрольним) ґрунтом			
	Торф'яний ґрунт	Садово-городній ґрунт	Дерново-підзолистий ґрунт	Пісок дрібнозернистий
pH	без змін	зростання	зниження	зростання
Мікроорганізми, кл/г вологого ґрунту				
Гетеротрофи (сапрофіти)	зростання	зростання	зниження	зростання
Вуглеводень-окислювальні	без змін	зростання	Різде зниження	без змін
Денітрифікуючі	зростання	зростання	Різде зниження	Різде зниження
Сульфатредуючі	зростання	зростання	без змін	Різде зниження
Воденьутворюючі	зростання	без змін	зниження	зростання
Метаноутворюючі (гетеротрофи)	різде зниження	різде зниження	різде зниження	Відсутність у всіх варіантах дослідів
Сума газів, мл/кг ґрунту	зниження	зниження	зниження	Відсутність вільного виділення газів у забрудненому ґрунті
CO ₂	зниження	зростання	зниження	
O ₂	зниження	зниження	зниження	
CH ₄	зниження	зниження	зниження	
C ₂ H ₆	зниження	зростання	зниження	
C ₂ H ₄	зростання	зростання	зниження	
C ₃ H ₈	зниження	зростання	зниження	
C ₃ H ₆	зниження	зростання	зниження	
H ₂	зниження	відсутність у складі газу, що виділяється		
N ₂	зниження	зниження	зниження	

Отже, у всіх випадках спостерігалися біохімічні процеси, що супроводжувалися зміною кількості та складу мікроорганізмів, генерацією газів. Однак, у забруднених зразках ґрунтів, порівняно з контрольними, процеси загальмовані, а в деяких випадках, якщо судити з виділення газів, практично припинені.

Як відомо, існує межа потенційного самоочищення (МПС) ґрунтів – гранична концентрація вуглеводневого забруднювача, при якій ґрунти зберігають здатність до самоочищення. Для кожного типу ґрунтів існує своя межа потенційного самоочищення, значення якої залежить від складу вуглеводневого забруднювача та умов його утилізації.

Зміна в кількісному та якісному складі мікробіоценозу забруднених ґрунтів зумовлює спрямованість біохімічних процесів. Важлива роль у цих процесах належить органічній речовині, мінеральній частині порід. Спрямованість біохімічних процесів залежить від кількості та якісного складу нафтопродуктів.

Відповідно до табл. 2, односпрямовано для розглянутих типів ґрунтів під дією нафтопродуктів відбувається:

- зниження чисельності грибів;
- різке зниження чисельності метаноутворюючих (гетеротрофів) мікроорганізмів.

Кількісна зміна інших розглянутих показників відбувається неоднозначно, що свідчить про різну реакцію різних типів ґрунту на одне й те ж саме нафтове забруднення.

Зважаючи на вищевикладене та результати великої кількості опублікованих матеріалів з різних питань забруднення ґрунтів нафтопродуктами, можна стверджувати, що:

- один і той же ґрунт неоднозначно реагує на забруднення нафтопродуктами;
- ґрунти, що розрізняються за мінералогічним складом, вмістом органічної речовини, чисельності та складу ґрунтового мікробіоценозу, по-різному реагують на одне й те ж саме нафтове забруднення;
- окисно-відновні реакції в забрудненому ґрунті впливають на спрямованість зміни як самого ґрунту, так і нафтопродуктів;
- в анаеробних умовах перетворення в системі забруднений ґрунт – нафтопродукти супроводжуються генерацією біохімічних газів (CO_2 , N_2 , CH_4 , насичених та ненасичених гомологів метану).

Отже при використанні тієї чи іншої технології ремедіації необхідно враховувати тип ландшафтно-геохімічного району, тип ґрунту, склад, ступінь та глибину проникнення в ґрунт нафтового забруднення та цілу низку інших параметрів, що характеризують як саму ґрунтову систему, так і

нафтовий забруднювач.

У рамках проведених різними авторами досліджень було запропоновано параметри, які доцільно відстежувати при забрудненні ґрунтових екосистем нафтою та нафтопродуктами [8 – 23]:

- концентрація нафти та нафтопродуктів у ґрунті;
- склад забруднювача, як мінімум, на рівні вмісту олив, смол та асфальтенів;
- зміна площі забруднення та глибини проникнення у ґрунт.

З основних характеристик дослідження самого ґрунту було запропоновано такі [8 – 23]:

- рН, Eh, Т, вологість, густина, пористість;
- органічний вуглець, нерозчинний залишок;
- гумус, калій, фосфор, азот;
- важкі метали, радіоактивні елементи та продукти їх розпаду;
- мікроорганізми;
- газова складова, насамперед – емісія двооксиду вуглецю.

Перерахований комплекс параметрів, на нашу думку, є базовим, якісні та кількісні зміни у якому призводять до зміни інших складових ґрунтових екосистем (флора, фауна).

Фактичний матеріал, отриманий під час проведення такого роду досліджень, дозволив би побудувати найбільш об'єктивні моделі зміни ґрунтових екосистем під впливом вуглеводневого забруднення.

Важливим моментом при проведенні таких досліджень є варіантність у виборі полігонів на нафтозабруднених територіях, що може бути обумовлена:

- джерелами забруднення (сховища нафти та нафтопродуктів, трубопроводи, нафтопереробні заводи, території родовищ вуглеводневої сировини та ін.);
- складом нафтового забруднення (мазут, дизельне паливо тощо);
- характером та особливостями ландшафту, ґрунтів, клімату.

1.2. Технології ремедіації ґрунтів.

Забруднювачі у ґрунтах можуть існувати в різних хімічних станах і в різних формах. Фізичні та хімічні взаємодії забруднюючих речовин з наявним ґрунтом визначають їх властивості і здатність до акумуляції. Екологічні умови ґрунту залежать також від гідрогеології забрудненої ділянки. Проблема ще більше ускладнюється великою кількістю можливих геохімічних і біогеохімічних реакцій і тим фактом, що результат цих реакцій залежить від існуючих умов навколишнього середовища, таких як рН, Eh (окисно-відновний потенціал), солоність, мінералогія твердих частинок ґрунту, температура, тиск тощо.

Крім того, ці взаємодії між ґрунтом та забруднювачами є динамічними, оборотними та взаємозалежними. Тим не менш, саме ці геохімічні процеси в значній мірі визначають можливість застосування технологій відновлення, необхідних у разі необхідності очищення ділянки.

Тому глибоке розуміння взаємодії ґрунту та забруднювачів у різних умовах навколишнього середовища є важливим.

Усунення забруднення ґрунту може бути досягнуто шляхом:

- ex-situ видалення забруднюючих речовин із забрудненого ґрунту після того, як ґрунт був викопаний із забрудненого місця;
- видалення забруднювачів in-situ із забрудненої ділянки для подальшої обробки видалених забруднюючих речовин поза межами ділянки;
- локалізація забруднювачів на місці, при цьому токсичність забруднюючих речовин залишається незмінною, але забруднювачі ізольовані від контакту з навколишнім протягом певного періоду часу;
- дампінг забрудненого ґрунту та транспортування його до інженерної системи утримання для тривалої ізоляції;
- перетворення забруднювачів на місці так, щоб рухливість та/або токсичність забруднюючих речовин значно зменшилася, щоб зменшити ризик забруднення ґрунту для здоров'я населення та навколишнього середовища;

– використання методів знешкодження поллютантів на місці. Усі ці механізми мають свої переваги та недоліки. Крім того, вони є специфічними для забруднювачів і залежать від умов підземного середовища у ґрунті.

Тому необхідно визнати, що не існує єдиної технології або єдиної комбінації технологій, які можна було б застосувати до всіх забруднювачів у всіх підповерхневих умовах відповідного ґрунту.

Дампінг та утилізація за межами забрудненої ділянки. Дампінг з подальшою утилізацією за межами майданчика, відомі як викопування та транспортування, є перевіреною технологією відновлення, яку можна легко реалізувати. Він застосовний практично до всіх забруднень. Забруднений ґрунт фізично викопується та транспортується до дозволених об'єктів обробки та утилізації. Іноді може знадобитися попередня обробка викопаного забрудненого ґрунту, щоб задовольнити остаточні вимоги щодо його утилізації [24]. До 1984 року розкопки та утилізація за межами майданчика були найпоширенішим методом рекультивації сховищ небезпечних відходів у США. Незважаючи на це, викопування забрудненого ґрунту є першим кроком усіх технологій рекультивації ex-situ. Однак технологія може бути дорогою, якщо включити витрати на транспортування, обробку та/або утилізацію за межами підприємства.

Слід зазначити також, що існує небезпека, безпосередньо пов'язана з поводженням із забрудненим ґрунтом. Ґрунт може бути забруднений вибухонебезпечними, легкозаймистими або горючими матеріалами, наприклад, сірковуглецем, сірководнем, метаном, тетраетилсвинцем тощо, будь-які іскри, що утворюються під час земляних робіт, можуть запалити ці матеріали та спричинити пожежу або вибух. Працівники земляних робіт можуть піддаватися впливу летких органічних сполук, напівлетких органічних сполук і частинок, забруднених напівлеткими органічними речовинами та/або неорганічними забрудненнями. Існує також небезпека вдихання забрудненого повітряного пилу особливо в теплі та сухі періоди. Працівники також можуть піддаватися ризику шкірного контакту з

відходами під час роботи з такими матеріалами або випадково проковтнути забруднювачі. Мікроорганізми в забрудненому ґрунті також можуть становити біологічну небезпеку на ділянках, що містять медичні відходи або осад стічних вод. Працівники можуть піддаватися вдиханню, ковтанню та/або шкірному контакту з патогенами, такими як *Coccidioides* sp., *Histoplasma* sp., *Mycobacterium* sp. тощо [25].

Інші фактори, які обмежують застосовність та ефективність даної технології, включають [26, 27, 28]:

- утворення неконтрольованих викидів може бути проблемою під час викопування і транспортування;
- вартість рекультивації значною мірою залежить від відстані між забрудненою ділянкою та найближчим об'єктом для утилізації/обробки з необхідними дозволами, тому логістика забрудненого ґрунту є надзвичайно важливою для економічної ефективності технології;
- слід враховувати глибину та склад матеріалів, які вимагають розкопок, технологія рекультивації зазвичай обмежується неглибокими ґрунтами менше ніж приблизно 3 м нижче поверхні землі, оскільки екскаватори можуть зазвичай розкопувати на максимальну глибину приблизно 6 м, а розкопки ґрунту на більшу глибину вимагає більшої та потужнішої землерийної техніки;
- земляні роботи поблизу інфраструктури можуть вимагати встановлення тимчасових бічних опорних систем з міркувань безпеки, що значно збільшує вартість і тривалість проекту відновлення;
- транспортування забрудненого ґрунту через населені пункти може вплинути на прийнятність для громади;
- варіанти захоронення певних відходів, таких як змішані відходи, радіоактивні або трансуранові відходи, можуть бути дуже обмеженими;
- забруднювачі можуть потенційно мігрувати з утилізації/очисних споруд різними шляхами, такими як скидання стічних вод у поверхневі води, дощовий поверхневий стік, вимивання в ґрунтові води, випаровування в

атмосферу та поглинання дамби;

– засоби для утилізації/обробки без належного дизайну та обслуговування можуть викликати проблеми з запахом, москітами та комахами.

Технології in-situ. *Природна ремедіація.* Природна ремедіація основний напрямок природного (натурального) знешкодження токсикантів у ґрунтах. Сюди входять фізичні, хімічні і біологічні процеси, які зменшують концентрацію забруднюючих речовин природним шляхом. [26]. Прикладами є адвекція, дисперсія та розрідження забруднень шляхом інфільтрації; перенесення забруднюючих речовин із ґрунтових вод у повітря в порах ґрунту шляхом випаровування; біоремедіація органічних забруднень; або зменшення рухливості забруднюючих речовин шляхом сорбції на поверхні частинок ґрунту [29].

Природна ремедіація може застосовуватися тоді, коли забруднювачі швидко розкладаються або розсіюються і не становлять значного ризику для здоров'я населення та/або навколишнього середовища, зокрема, коли джерело забруднення було видалено або локалізовано. Зазвичай це невідповідна технологія, коли (1) місце містить значну кількість рідин неводної фази; (2) концентрації забруднюючих речовин настільки високі, що вони становлять неприйнятний ризик для здоров'я населення та/або екосистеми або стають токсичними для мікроорганізмів; і (3) швидкість ослаблення є неприйнятно низькою [29].

Природна ремедіація має ряд переваг і недоліків у порівнянні з іншими технологіями відновлення [30]. Переваги включають:

– утворюється менше відходів рекультивації, тому ймовірність переміщення забруднювачів між середовищами та впливу на людину значно менша, ніж у більшості типових технологій ex-situ;

– потрібно менше вторгнень і небагато наземних експлуатаційних засобів;

– може бути застосований до всієї ділянки або її частини залежно від

умов ділянки та цілей відновлення;

- може використовуватись у поєднанні з іншими технологіями відновлення або як доповнення до них;
- загальні витрати на відновлення нижчі, ніж витрати на активне відновлення.

Проте потенційні недоліки включають [30]:

- час відновлення може бути довшим, ніж вимагається;
- аналіз забруднювачів може бути складнішим та більш дороговартісним;
- деградація вихідних сполук може генерувати більш токсичні продукти деградації;
- потрібен тривалий контроль продуктивності;
- може змінюватися міграція забруднюючих речовин та/або перенесення їх в інше середовище, особливо, якщо гідрологія та геохімія ділянки змінюються з часом;
- може існувати негативне сприйняття технології громадськістю, і для того, щоб технологія могла бути прийнята зацікавленими сторонами, можуть знадобитися інформаційно-роз'яснювальна робота серед громадськості.

Дисперсія, сорбція та випаровування є важливими процесами природного ослаблення забруднення. Проте біодеградація, ймовірно, є найефективнішим процесом у більшості випадків [31, 32]. Ґрунтовий горизонт – це складна екосистема, що містить різноманітні мікроорганізми, які змагаються за їжу та прагнуть до розмноження. Змінні системи включають: температуру, розподіл забруднюючих речовин, рН, тип ґрунту, рівні поживних речовин, гідравлічну провідність, геохімію та наявність акцепторів електронів. Ці змінні впливають на появу та швидкість біодеградації забруднення. Природна ремедіація може бути посилена введенням вибраних хімічних речовин у надра для стимулювання або посилення одного або кількох природних механізмів послаблення, зокрема біодеградації.

Технологія ізоляції. Відновлення чи очищення багатьох забруднених ділянок може бути технічно неможливим, фінансово нежиттєздатним, економічно неефективним, неможливим для завершення протягом певного періоду часу та/або непотрібним, якщо ризик для здоров'я населення та навколишнього середовища прийнятно низький. Стимування забруднення ґрунтів в даній технології здійснюють за допомогою фізичних бар'єрів. Крім того, таку закриту зону забруднення можна одночасно використовувати як реактор на місці для випробувань нових технологій відновлення на місці, не наражаючи населення на непотрібний ризик, пов'язаний із необмеженими зонами очищення [33, 34].

Як показано на рис. 1, системи ізоляції складаються з: (1) контамінованої зони; (2) вертикальних утримуючих бар'єрів різних типів (стін); (3) бар'єрів поверхневого стримування (ковпаки або кришки); (4) природних або штучно сконструйованих та встановлених донних захисних бар'єрів (підлога).

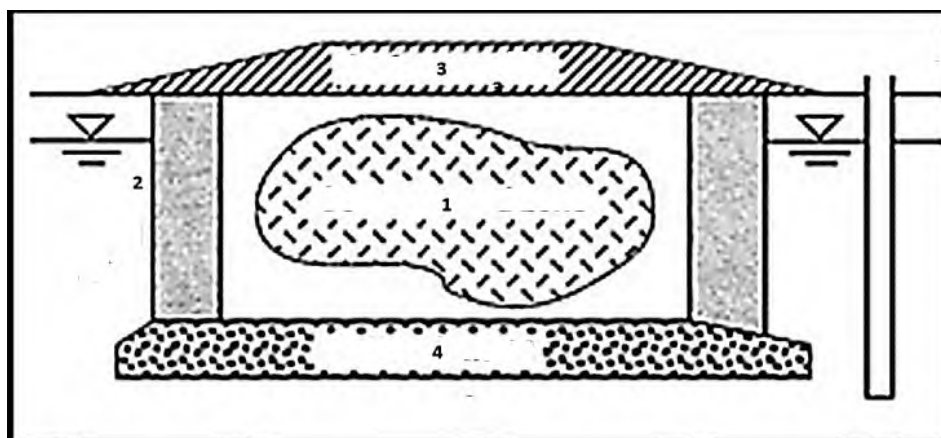


Рис. 1 – Компоненти системи ізоляції

Вертикальні та нижні захисні бар'єри зазвичай будуються як перегородки з гідравлічною провідністю 1×10^{-9} м/с або менше. Коли гідравлічна провідність бар'єрної стіни дуже низька або коли гідравлічний градієнт через стіну дуже малий, значний транспорт забруднюючих речовин шляхом адвекції практично неможливий. Функції стін і підлоги полягають у запобіганні контакту стічних і забруднених ґрунтових вод або фільтрату в межах забрудненої зони з чистими ґрунтовими водами в навколишньому

середовищі. Функції заглушок або кришки полягають у запобіганні неконтрольованому виходу фільтрату та газів із забрудненої зони; запобігати потраплянню атмосферних опадів і стоку в зону забруднення; відокремити матеріали в зоні забруднення від людей, тварин і рослин; і служити основою для різних типів забудови та землекористування на вершині забрудненої зони [33, 34].

Вибір типу та матеріалів вертикальних стримуючих бар'єрів залежить від багатьох факторів, включаючи: необхідні глибина та довжина вертикальних стримуючих бар'єрів; максимально допустима гідравлічна провідність; тип і ступінь забруднення; типи ґрунтів; умови донних утримуючих бар'єрів; глибина до рівня ґрунтових вод; місцеві кліматичні умови.

Нижні бар'єри (підлога) під забрудненою зоною для мінімізації низхідної міграції фільтрату в навколишнє середовище можуть бути місцевими, тобто природними геологічними утвореннями з низькою гідравлічною провідністю. Бар'єри також можуть бути створені та встановлені штучно, тобто побудовані з використанням домішок та/або спеціально розроблених методів будівництва [35].

Використання рідного ґрунту та шарів гірських порід як бар'єрів для підлогового утримання значною мірою залежить від надійного визначення їх складу та фізичних властивостей, а також від очікуваної стабільності цих властивостей після тривалого впливу забруднюючих речовин. Якщо природна геологічна формація має низьку гідравлічну провідність – її не можна використовувати, однак не завжди легко побудувати нижні захисні бар'єри нижче забрудненої зони, не порушуючи її. Це можна виконати за допомогою багатьох перевірених будівельних методів, таких як проникаюче цементування, ненаправлене струменеве цементування для формування циліндрів, що перекриваються, спрямоване струменеве цементування для формування похилих панелей, як показано на рис. 2, спрямоване буріння і розшарування, гідророзрив пласта та цементування, методи

мікротунелювання тощо [35].

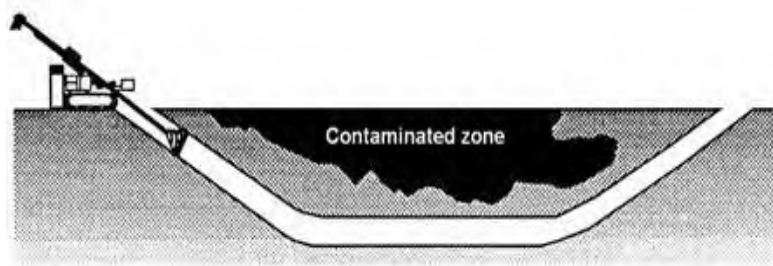


Рис. 2 – Бар’єрна підлога, утворена похилими розчиновими колонами

Стабілізація і затвердіння – це процес, за допомогою якого реагенти змішуються із забрудненим ґрунтом або мулом, щоб мінімізувати рухливість забруднюючих речовин та/або зменшити токсичність відходів. В основі процесу стабілізації/затвердіння лежить або хімічне зв’язування, або фізичне захоплення забруднювачів у ґрунті [36, 37, 38]. Стабілізація/стабілізація використовується в проектах рекультивації для:

- покращення обробки та фізичних характеристик відходів;
- мінімізації швидкості міграції забруднюючих речовин у навколишнє середовище;
- зменшення токсичності певних забруднюючих речовин.

Цю технологію ще інколи називають іммобілізацією, фіксацією або інкапсуляцією.

Технологія може вимагати зневоднення забрудненого ґрунту чи осаду або видалення чи подрібнення частинок великого розміру чи сміття, оскільки завжди існують робочі обмеження щодо максимального розміру частинок, з якими може працювати обладнання, що використовується для змішування забрудненого ґрунту з реагентами. Забруднений ґрунт або мул можна обробляти на місці, у контейнерах або в мобільній установці обробки. Для ділянок, які вимагають відносно глибокої стабілізації/затвердіння на місці або більш ретельного перемішування, можна використовувати модифіковані шнеки зі змішувальними лопатями,

Перевагами технології є: низька вартість; широкий діапазон забруднень; можливість застосування до різних типів ґрунтів; використовує легкодоступне обладнання; простота.

Недоліки технології:

- забруднення не знищується і не видаляються;
- великі об'єми оброблюваного ґрунту;
- під час процесу змішування можуть виникати викиди летких органічних сполук і частинок, що вимагає ретельного контролю викидів;
- доставка реагентів на поверхню та досягнення рівномірного змішування на місці може бути складним;
- може обмежити майбутнє використання ділянки;
- довгострокова ефективність процесу може бути невизначеною, зокрема, коли умови навколишнього середовища під поверхнею змінюються з часом.

Реагенти, що використовуються для стабілізації/затвердіння, можна загалом розділити на два типи: зв'язуюча речовина та сорбент.

Нині комерційно доступний широкий асортимент зв'язуючих речовин і сорбентів, включаючи кілька запатентованих реагентів [38]. Деякі з непатентованих реагентів включають цемент пуццолани, такі як летуча зола, пемза, мелений доменний шлак і пил цементних печей; вапно; розчинні силікати; органічно модифіковані глини; модифіковане вапно; термореактивні органічні полімери; термопластичні матеріали; тощо. Крім того, відходи також можуть бути попередньо оброблені хімічними добавками для зменшення розчинності забруднюючих речовин перед затвердінням. Наприклад, Cr^{6+} можна попередньо обробити сульфатом заліза, щоб відновити хром до менш розчинного та менш токсичного Cr^{3+} . Миш'як можна іммобілізувати шляхом окислення As^{3+} до менш токсичного і менш рухливого As^{4+} , а потім обробити сульфатом заліза з утворенням нерозчинного FeAsO_4 . Свинець може бути попередньо оброблений та іммобілізований тринатрійфосфатом Na_3PO_4 .

Технологія стабілізації/затвердіння використовує один або декілька з цих механізмів: макрокапсулювання; мікрокапсулювання; поглинання; адсорбція; утворення осаду; детоксикація [38].

Рекультивация за принципом «закачування – очищення – закачування» полягає у вилученні підземних вод із забрудненої ділянки та обробці їх через систему очищення води. Технологія насосного очищення ґрунтується на адвекції води через забруднену зону, перенесенні забруднень у воду та вилученні води з надр для подальшої обробки [39 – 41].

Система відкачування підземних вод у поєднанні з системою очищення, як правило, розробляється для конкретної проблеми забруднення. Потребує видалення багатьох порових об'ємів підземних вод протягом тривалого періоду, щоб досягти встановлених допустимих рівнів забруднювачів у підповерхневій поверхні. Як наслідок, даний тип очищення є відносно повільним і дорогим процесом. Зазвичай це триває не менше п'яти-десяти років, але може тривати десятиліттями. Час залежить від: типу та кількості шкідливих забруднювачів у ґрунтах; розміру і глибини забрудненого водоносного горизонту; геологічних умов забрудненої ділянки [39 – 41].

Для вилучення забрудненої ґрунтової води з підземної поверхні будують систему екстракції, яка зазвичай складається з однієї або кількох свердловин, обладнаних насосами. Насоси відкачують забруднену ґрунтову воду в колодязі і піднімають її на поверхню землі, де вона потрапляє в накопичувальний резервуар, а потім до очисної системи для очищення.

Технології очищення видобутих забруднених підземних вод можна згрупувати в три великі категорії: фізичні, хімічні та біологічні. Фізичні методи обробки включають адсорбцію, розділення за щільністю, фільтрацію, зворотний осмос, очищення повітрям і потоком, а також спалювання. Хімічні методи очищення включають осадження, окислювально-відновні, іонообмінні та нейтралізації. Біологічні методи очищення включають активний мул, аеровані поверхневі водойми, анаеробне зброджування, крапельні фільтри та обертові біологічні диски [42].

Найскладнішим аспектом рекультивациі за принципом «накачування та очищення» є досягнення ефективного вилучення забруднень, особливо тих

що сорбовані у геологічних породах водоносного горизонту.

Промивання ґрунту – це технологія рекультивації на місці, яка використовує водний розчин для очищення або вимивання забруднень із ґрунту в розчин. Промивним розчином може бути звичайна вода або ретельно розроблений розчин, такий як поверхнево-активна речовина або співрозчинник, який оптимізує десорбцію забруднюючих речовин з поверхонь частинок ґрунту та солюбілізацію забруднюючих речовин у промивному розчині [43].

Промивний розчин закачується у водоносний горизонт через нагнітальні свердловини. Потім розчин тече за низхідним градієнтом через забруднену зону, де він десорбує забруднювачі з поверхні частинок ґрунту, розчиняє їх у розчині та змиває їх до екстракційних свердловин, де видобувається розчин. Забруднений розчин обробляється з використанням типових методів очищення стічних вод, а потім переробляється шляхом повторного закачування в нагнітальні свердловини. Цю технологію також можна застосувати для обробки ґрунту шляхом розпилювання. Промивний розчин розпилюється на поверхню ґрунту, який потім проникає через забруднену зону під дією сили тяжіння до ґрунтових вод. Фільтрат остаточно видаляється через свердловину для видобутку ґрунтових вод [43].

Гідравлічна провідність забрудненої зони є домінуючим фактором, що визначає застосовність даної технології. Області з гідравлічною провідністю вище 1×10^{-5} м/с вважаються оптимальними, а області з гідравлічною провідністю нижче 1×10^{-7} м/с є поганими для промивання ґрунту.

Інші змінні, що впливають на застосування технології, включають: глибину забрудненої зони; концентрацію та об'єм забруднення; коефіцієнти розподілу забруднень між поверхнями частинок ґрунту та промивними розчинами; наявність геологічних неоднорідностей у ґрунтовому горизонті; взаємодію промивних розчинів із забрудненим ґрунтом; придатність забрудненої ділянки для встановлення свердловин для доставки та відновлення промивних розчинів; та конструктивні фактори, такі як

визначення розмірів систем доставки та відновлення для забезпечення повного відновлення елюату.

Переваги технології включають:

- менший вплив забруднювачів на очисний персонал і навколишнє середовище;
- відносно проста операція;
- застосовна для широкого спектру забруднень, як органічних, так і неорганічних;
- можна використовувати з багатьма іншими технологіями відновлення.

До недоліків слід віднести:

- повільний процес, коли геологічні неоднорідності або вільні продукти розташовані в межах ґрунтового горизонту;
- солюбілізовані забруднювачі можуть бути транспортовані за межі зони впливу видобувної свердловини, і може статися ненавмисне та неконтрольоване поширення забруднюючих речовин;
- час відновлення може бути тривалим;
- коли забруднена зона глибока, промивний розчин дорогий і/або час відновлення тривалий, процес може бути дорогим.

Розпилення повітря/відведення ґрунтової пари. За застосування цієї технології повітря барботується через забруднений ґрунт за допомогою свердловин для нагнітання повітря. При цьому створюється підповерхнева система очищення повітря для видалення летких забруднюючих речовин шляхом випаровування, як показано на рис. 3 [44, 45]. У типовій польовій установці стиснене повітря подається до ряду свердловин для нагнітання повітря через колекторну систему нижче відомої найнижчої точки забрудненої зони. Введене повітря піднімається до поверхні землі через забруднену зону і забруднюючі речовини екстрагуються на парову фазу. Повітря, насичене забруднювачами, зрештою досягає ненасиченої вадозної зони, де збирається системою випаровування ґрунтової пари для подальшої

обробки над землею [44].

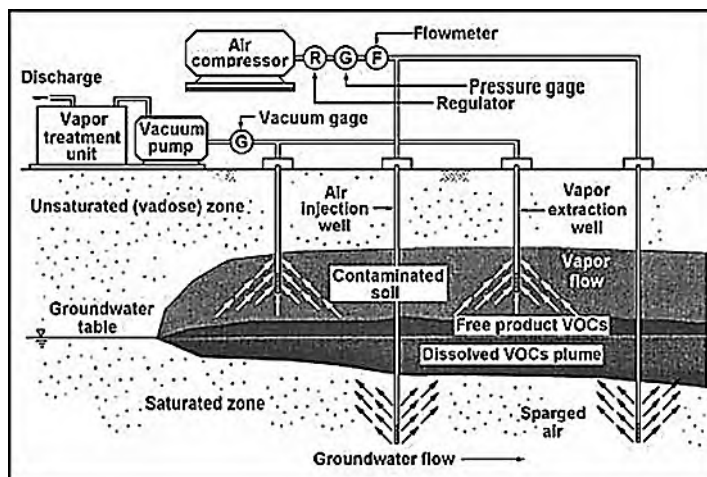


Рис. – 3. Схема системи барботування повітря/випаровування ґрунту на місці [44, 45].

Екстракція ґрунтовим паром – це технологія видалення переважно летких органічних сполук (ЛОС). Під час екстракції ґрунтовим паром відбуваються різні процеси, включаючи випаровування, дифузію, адвекцію та десорбцію [44, 45].

До переваг технології розбризкування повітря відносяться:

- здатність видаляти ЛОС із ґрунтових вод, включаючи менш леткі та сорбовані забруднювачі
- посилення біодеградації введенням кисню;
- посилення спільного метаболізму хлорованої органіки при додаванні метану до ґрунтових вод;
- найбільш ефективний для відносно проникних і однорідних місць.

Обмеження технології включають:

- дуже обмежену ефективність у дрібнозернистих ґрунтах із низькою провідністю;
- має бути відома геологія ділянки та глибина забруднення;
- можливість неконтрольованого потоку небезпечних парів через насичену зону;
- потенціал для вільної міграції продукту з ґрунтових вод;
- може бути неефективною, якщо потік повітря не досягає забрудненої зони через неоднорідність ґрунту.

Електрохімічна ремедіація. Забруднювачі з дрібнозернистих ґрунтів не можуть бути ефективно чи результативно видалені за допомогою технології «накачування та очищення» або технології промивання ґрунту через низьку гідравлічну провідність і велику питому площу ґрунту. Занадто низький гідравлічний градієнт у дрібнозернистому ґрунті, займе занадто багато часу, щоб завершити процес очищення, оскільки швидкість проникнення промивної рідини через ґрунт є занадто низькою. Занадто ж високий гідравлічний градієнт може викликати гідравлічні розриви в ґрунті. Ці тріщини можуть створити шляхи для безладного поширення забруднюючих речовин і погіршити ситуацію. Велика питома площа дрібнозернистого ґрунту ще більше ускладнює ситуацію, забезпечуючи численні активні центри реакції для взаємодії ґрунту з забруднювачами, наприклад утворення комплексів на поверхні та сорбцію/десорбцію забруднювачів. Тому в даних умовах краще застосовувати електрохімічну рекультивацію [46, 47].

Технології електрохімічної ремедіації забруднених ґрунтів можуть включати електрохімічну мобілізацію забруднюючих речовин, електрокінетичну екстракцію забруднюючих речовин із дрібнозернистих ґрунтів, електрохімічне введення дезактивуючих агентів, електрохімічне перетворення забруднюючих речовин у ґрунтах, їх різні комбінації та модифікації. Усі ці технології рекультивації в основному передбачають застосування електричного поля та використання електрокінетичних процесів потоків речовин, геохімічних процесів та електрохімічних реакцій для рекультивації забруднених ґрунтів [46, 47].

Електрокінетична екстракція – це нова технологія, розроблена для видалення неорганічних і органічних забруднювачів із дрібнозернистих ґрунтів, оскільки електричний градієнт є набагато ефективнішою силою для руху потоку рідини через дрібнозернисті ґрунти. Він передбачає застосування електричного поля постійного струму через електроди, вбудовані в забруднений ґрунт. Забруднювач видаляється за допомогою комбінації (1) електроосмотичної адвекції порової рідини, що вимиває

забруднення; (2) електроміграції або іонна міграції забруднень, які несуть заряди; і (3) електрофорез заряджених частинок і колоїдів, які зв'язують забруднення на своїх поверхнях, як показано на рис. 4 [46, 47, 48].

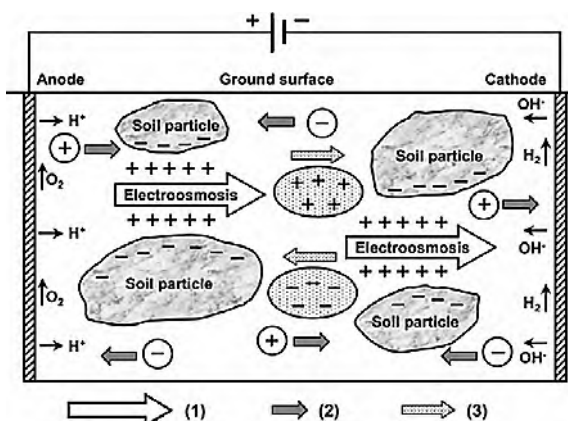


Рис. 4 – Електрокінетична екстракція забруднень із ґрунту

Відповідні геохімічні процеси, що впливають на процеси електрохімічної ремедіації, включають: створення градієнта рН; зміну потенціалу поверхні частинок ґрунту; зміну напрямку електроосмотичного потоку; сорбцію та десорбцію забруднювачів на/з поверхні частинок ґрунту; буферність ґрунту; комплексоутворення; окисно-відновні (окисно-відновні) реакції [47].

Електрокінетична екстракція має свої недоліки, зокрема:

- низькоселективна міграція забруднень;
- підкислення ґрунтів (рН) для сприяння переміщенню забруднюючих речовин може бути технічно неможливим та/або екологічно неприйнятним;
- технологія є не дуже економічно ефективною, коли концентрація забруднення низька, а фонові концентрації іонів висока;
- успішне застосування технології в першу чергу залежить від рухливості забруднювача в ґрунтовій матриці.

Термічна обробка. Технології термічної обробки – це типи термічної обробки забрудненого ґрунту знищення та видалення, включаючи термічну десорбцію, склування, термічну деструкцію та спалювання [50, 51].

Термічна десорбція – це технологія, яка нагріває забруднений ґрунт або мул *in situ* або *ex situ* для випаровування забруднюючих речовин і

видалення їх із ґрунту. Леткі та напівлеткі органічні речовини видаляються із забрудненого ґрунту в термодесорберах при температурі від 100 до 300°C для низькотемпературної термічної десорбції або при 300-550°C для високотемпературної термічної десорбції. Пари збираються та обробляються в системах обробки газу.

Термічна деструкція – це процеси *ex-situ*, які термічно руйнують органічні забруднювачі шляхом окислення, піролізу, гідрування та відновлення [50, 51].

Біоремедіація та біодеградація. Найважливішим принципом біоремедіації є використання мікроорганізмів (головним чином бактерій) для розкладання небезпечних забруднень, перетворення їх у менш шкідливі форми та/або знерухомилення їх у відповідних умовах навколишнього середовища [52 – 58]. Оскільки біоремедіація використовує переваги природних процесів, це дуже безпечна технологія. Мікроорганізми, що існують у ґрунті, не становлять загрози для людини на ділянці чи в суспільстві. У процесі не використовуються небезпечні хімікати. Поживні речовини, які використовуються для росту мікроорганізмів – це добрива, які зазвичай використовуються на газонах і в садах. Коли умови навколишнього середовища сприятливі, забруднений ґрунт та/або підземні води очищаються на місці.

Здатність засвоювати вуглеводні нафти властива мікроорганізмам, що належать до різних систематичних груп. До них відносяться різні види мікроміцетів, дріжджів та бактерій. Описано понад 20 родів бактерій та понад 10 родів грибів, здатних до біодеградації різних нафтових вуглеводнів. Часто окислення вуглеводнів відбувається внутрішньо-клітинно за допомогою ферментів, що індукуються вуглеводневим субстратом. В результаті процесу біодеградації здійснюється руйнування, детоксикація, утилізація та мінералізація вуглеводнів нафти.

Мікроорганізми-деструктори вуглеводнів відомі серед представників наступних родів бактерій [52 – 58]:

Acetobacterium (Watanabe et al., 2000, 2002),
Rhodococcus (Margesin et al., 2003),
Pseudomonas (Piskonen et al., 2005),
Azotobacter (Ward, 2001),
Bacillus (Toledo et al., 2006),
Arthrobacter (Ionata et al., 2005),
Acinetobacter (Marchal et al., 2003),
Sphingomonas (Liu et al., 2004),
E. coli (Diaz et al., 2001),
Enterobacter, *Cytophaga* (Toledo et al., 2006),
Corynebacterium (Pineda-Flores et al., 2004),
Mycobacterium (Marchal et al., 2003; Miller et al., 2004),
Flavobacterium (Rahman et al., 2002a),
Geobacillus (Bonch-Osmolovskaya et al., 2003),
Zooglea (Watanabe et al., 2000, 2002),
Achromobacter, *Alcanivorax* (Smits et al., 2002),
Alcaligenes, *Brevibacterium*, *Bukholderia*, *Gordonia* (Jirasripongpan, 2002),
Nocardia, *Thermoleophilum* (Van Beilen et al., 2003).

На основі аналізу літературних даних можна зробити висновок, що найбільш поширеними є бактерії, а саме представники родів *Rhodococcus*, *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*.

Хоча мікроорганізми живуть практично скрізь, їхня здатність розкласти техногенні забруднення в ґрунтах залежить від трьох факторів: типів мікроорганізмів; типу забруднень; геологічних та хімічних умов на забрудненій ділянці.

Біоремедіація зараз комерційно використовується для очищення ґрунтів переважно від вуглеводнів, які містяться в бензині. Проте мікроорганізми здатні біологічно розкласти майже всі органічні забруднення та багато неорганічних забруднень. Коли природні умови

навколишнього середовища на забрудненій ділянці можуть адекватно забезпечити всі необхідні матеріали для життя і розмноження мікроорганізмів, власне біоремедіація може відбуватися на місці без участі людини. Інженерна ж біоремедіація на місці може знадобитися для забезпечення матеріалів, що стимулюють мікроорганізми, та оптимізації умов навколишнього середовища, щоб прискорити бажані реакції біодеградації.

Мікроорганізми також можуть демобілізувати забруднення трьома основними способами [52 – 58]:

- мікробна біомаса може сорбувати гідрофобні органічні молекули. Достатня кількість біомаси, вирощеної на шляху міграції забруднюючих речовин, може зупинити або уповільнити транспорт забруднюючих речовин у формі біозавіси;

- мікроорганізми можуть утворювати відновлені або окислені види сполук, які викликають осадження металів. Прикладами є окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} , яке випадає у вигляді гідроксиду заліза (III) відновлення SO_4^{2-} до сульфіду S^{2-} , який випадає в осад у вигляді піриту FeS або ртуттю у вигляді сульфіду ртуті HgS ; відновлення шестивалентного хрому Cr^{6+} до тривалентного хрому Cr^{3+} , який може випадати у вигляді оксидів, сульфідів або фосфатів хрому;

- мікроорганізми можуть біологічно розкладати органічні сполуки, які зв'язуються з металами, щоб підтримувати розчинність металів. Незв'язані метали випадають в осад і знерухомлюються.

Інші технології відновлення. З'являється багато інноваційних технологій рекультивації ґрунтів на різних стадіях розвитку забруднення.

Ці технології включають:

- надкритичне вилучення забруднень із ґрунтів [59];
- застосування нанорозмірних частинок нуль-валентного заліза та введення їх в щільну неводну фазову рідину, джерело забруднення ґрунтових вод [60];

- емульсійна екстракція [61];
- УФ-фотодеградація/фотоліз [62];
- мікрохвильове окислення [63];
- пневматичний розрив для покращення біоре mediaції ЛОС [64] та інші.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна методика експериментальних досліджень

Метою експериментальних досліджень є підтвердження і уточнення розроблених теоретичних положень, а також відповідність параметрів і режимів функціонування технічних засобів очищення ґрунтів від нафтових вуглеводнів фіторемедіацією.

Програмою експериментальних досліджень передбачено:

- збір необхідної інформації для вирішення оптимізаційної задачі;
- обґрунтування оптимальних параметрів роботи технічних засобів очищення ґрунтів від нафтових вуглеводнів фіторемедіацією.

При цьому основними завданнями експериментальних досліджень були: верифікація теоретичних принципів і тверджень, що визначають характер і структуру процесів проектування; оцінка адекватності розроблених моделей при оптимізації параметрів запропонованих технічних рішень і експериментальне підтвердження їх ефективності.

Незалежно від способу подання об'єкта, виду і характеру його зміни основним при оптимізації систем є вибір найбільш оптимального рішення. Для вирішення таких складних завдань було застосовано методологію системного підходу, яка спрямована на комплексне вивчення об'єктів і процесів. Характерною особливістю зазначеної методології є застосування експериментального моделювання систем і заміщення на час аналізу реального об'єкта подібною йому моделлю.

Мета модельного лабораторного експерименту – вивчити закономірності зміни значень вмісту вуглеводнів у ґрунтах.

Дослідження проводилися в науково-дослідній лабораторії кафедри екології, води та природоохоронних технологій Одеського національного технологічного університету.

2.2. Методика виконання вимірювань масової концентрації нафтопродуктів гравіметричним методом

Метод вимірювання масової частки нафтопродуктів у ґрунтах базується на екстракції органічних речовин із наважки ґрунту хлороформом, видаленні хлороформу, розчиненні залишку у гексані, відділенні полярних сполук на колонці з оксидом алюмінію, видаленні гексану та гравіметричному вимірюванні маси залишку. Розрахунковим методом встановлюють масову частку нафтопродуктів у вихідній пробі ґрунту [65].

Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію нафтопродуктів у вихідній пробі ґрунту.

Вимірювання масової концентрації нафтопродуктів у пробах ґрунтів із границями сумарної відносної похибки ($\pm\delta$), значення якої за довірчої ймовірності $P = 0,95$ для результату, середнього з двох паралельних вимірювань, $n = 2$, у діапазоні від 1 мг/дм³ до 12,5 мг/дм³ включно не перевищують 25 %, у діапазоні понад 12,5 мг/дм³ до 1000 мг/дм³ включно не перевищують 14 %.

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов: температура повітря в приміщенні (20 ± 2) °С; атмосферний тиск від 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.; відносна вологість повітря (за температури 25 °С) не більше 80 %; напруга в електричній мережі (220 ± 20) В за частоти струму (50 ± 1) Гц.

Засоби виміральної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали. Ваги лабораторні загального призначення 2, 3 класу з найбільшою межею зважування 200 г; циліндри; піпетки градуйовані; кислота соляна, HCl, ($\rho=1,18$ г/см³) х.ч.; хлороформ, для хроматографії, CHCl₃ х.ч.; гексан, CH₃(CH₂)₄CH₃ х.ч.; алюміній оксид, Al₂O₃ для хроматографії, стандартизований по Брокману; натрій сірчаноокислий безводний, Na₂SO₄ х.ч.; вода дистильована; спирт етиловий ректифікований; кальцій хлористий; скловолокну; колонки скляні, діаметр 1 см, висота 20 - 25 см, з витягнутим до діаметру 1 мм нижнім кінцем; стаканчики для зважування (бюкси) CH-45/13; стакани скляні В-1-100 ТС; лійки ділильні

ВД-2-100 ХС, ВД-2-250 ХС, ВД-2-1000 ХС; колби; папір індикаторний універсальний; піч муфельна; шафа сушильна; годинник; вентилятор; ексікатор; скляні ємності для відбирання, зберігання і транспортування проб води, 6 шт.

Підготовка до виконання вимірювань. При підготовці до виконання вимірювань масової концентрації нафтопродуктів у пробах ґрунтів виконують: підготовку алюмінію оксиду; підготовку натрію сірчанокислового; підготовку гексану; підготовку колонки; приготування розчинів; відбір та консервування проб; пробопідготовку.

Підготовка алюмінію оксиду. Алюмінію оксид прожарюють у печі муфельній протягом 4 год за температури $(600 \pm 10) ^\circ\text{C}$. Підготовлений алюмінію оксид зберігають у бюксі, вміщеному в ексікатор, заповнений кальцієм хлористим. Термін зберігання в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

Підготовка натрій сульфату. Натрій сульфат висушують у шафі сушильній протягом 5 год за температури $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Підготовлений натрій сірчанокислий зберігають у бюксі, вміщеному в ексікатор, заповнений кальцієм хлористим. Термін зберігання в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

Підготовка гексану. У колбу циліндром вміщують 100 см^3 гексану і додають наважку натрію сірчанокислового масою $(5,0 \pm 0,1) \text{ г}$, зважену з точністю до 0,1 г і ретельно перемішують. Гексан відокремлюють від натрію сірчанокислового. Підготовлений гексан придатний до застосування у разі зберігання у закритій кришкою склянці в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

Підготовка колонки. У нижню частину колонки послідовно вміщують шар скловолокна товщиною 1 см, шар алюмінію оксиду товщиною від 2 до 20 см (в залежності від вмісту полярних сполук) і знову шар скловолокна товщиною 1 см. Колонку закріплюють у штативі. Вміст колонки змочують $(4 \pm 1) \text{ см}^3$ гексану.

Примітка. Для поглинання (75 ± 25) мг полярних сполук достатньо ($2,5 \pm 0,5$) см шару алюмінію оксиду.

Приготування розчинів. Приготування водного розчину кислоти соляної (2:1) за об'ємом. У стакан циліндрами вміщують 25 см³ води дистильованої і 50 см³ кислоти соляної концентрованої, ретельно перемішують. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закритій кришкою склянці в умовах лабораторії протягом 1 року.

Відбір та консервування проб. Відбір проб поверхневих вод виконують згідно з ДСТУ 150 10381-2:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб [65].

Якщо очікувана масова концентрація нафтопродуктів знаходиться в діапазоні від 1 мг/дм³ до 3 мг/дм³, у шість скляних ємностей відбирають проби об'ємом 1000 см³ кожна. Якщо очікувана масова концентрація нафтопродуктів знаходиться в діапазоні понад 3 мг/дм³, у дві скляні ємності відбирають проби об'ємом 1000 см³ кожна. Якщо вимірювання масової концентрації не виконують негайно, то в проби піпеткою додають по 10 см³ хлороформу. Консервовані у такий спосіб проби можна зберігати не більше 48 годин.

Використання поліетиленового посуду, гумових та поліетиленових пробок при відборі проб забороняється.

Пробопідготовка. Сухі порожні бюкси витримують 30 хв на повітрі за кімнатної температури для доведення до постійної маси. Далі вимірюють масу бюксів.

Перевірку розчинників на чистоту проводять у такий спосіб. Циліндрами відміряють по 100 см³ хлороформу чи гексану, вміщують у попередньо зважені бюкси і видаляють, випаровуючи розчинники за кімнатної температури за допомогою вентилятора. Бюкси знову зважують. Маса залишку після видування кожного з розчинників не повинна перевищувати 0,3 мг. Якщо маса залишку після видування перевищує 0,3 мг, розчинники переганяють: хлороформ переганяють за температури 61,2 °С,

гексан переганяють за температури 68,7 °С. Якщо очікувана масова концентрація нафтопродуктів знаходиться у діапазоні від 1 мг/дм³ до 3 мг/дм³, аналіз проводять з 3000 см³ проби, якщо очікувана масова концентрація нафтопродуктів перевищує 3 мг/дм³, аналіз проводять з 1000 см³ проби. Якщо аналіз проводять із 1000 см³ проби, виконують наступні операції.

Пробу екстракту переливають у циліндр ємністю 1000 см³ і записують об'єм відібраної проби. Вміщують пробу у лійку ділильну місткістю 1000 см³, додають кислоти соляної доти, поки рН проби води стане меншим 5,0. рН проби перевіряють за індикаторним папером. Циліндром місткістю 25 см³ відміряють 20 см³ хлороформу і споліскують стінки посуду та циліндру, у яких знаходилась проба води. Переносять хлороформний розчин у лійку ділильну з пробою. Вміст лійки ділильної струшують протягом 5 хв за годинником і залишають до розшарування на 15 хв. Після розшарування хлороформний екстракт переносять у іншу лійку ділильну місткістю 100 см³. Циліндром відміряють 20 см³ хлороформу і додають у першу лійку ділильну. Екстракцію повторюють ще раз протягом 5 хв за годинником. Після розшарування хлороформний екстракт переносять у ту ж саму лійку ділильну місткістю 100 см³.

Якщо аналіз проводять із 3000 см³ проби, виконують наступні операції.

Пробу екстракту переливають у циліндр ємністю 1000 см³ і записують об'єм відібраної проби. Вміщують пробу у лійку ділильну місткістю 1000 см³, додають кислоти соляної доти, поки рН проби води стане меншим 5,0. рН проби перевіряють за індикаторним папером. Циліндром місткістю 25 см³ відміряють 20 см³ хлороформу і споліскують стінки посуду та циліндру, у яких знаходилась проба води. Переносять хлороформний розчин у лійку ділильну з пробою. Вміст лійки ділильної струшують протягом 5 хв за годинником пісочним і залишають до розшарування на 15 хв. Після розшарування хлороформний екстракт переносять у іншу лійку ділильну місткістю 250 см³. Циліндром відміряють 20 см³ хлороформу і додають у

першу лійку ділильну. Екстракцію повторюють ще раз протягом 5 хв за годинником пісочним. Після розшарування хлороформний екстракт переносять у ту ж саму лійку ділильну місткістю 250 см³. Наступну порцію проби об'ємом 1000 см³ переливають у циліндр ємністю 1000 см³ і записують об'єм відібраної проби. Далі діють так, як викладено вище. Хлороформні екстракти вміщують у ту ж саму лійку ділильну місткістю 250 см³, де вже знаходяться екстракти, одержані у процесі обробки першої порції проби. У такий самий спосіб обробляють третю порцію проби об'ємом 1000 см³. Якщо екстракти мають неоднорідну консистенцію, додають спирт етиловий, порціями по 3 см³ до одержання прозорого екстракту.

Вміст воронки ділильної з хлороформними екстрактами струшують протягом 2 хв за годинником і залишають для розшарування на 15 хв. Після цього хлороформний екстракт переносять у колбу, обмиваючи стінки усіх застосованих ємностей, до екстракту додають 3-5 г натрію сірчаноокислого, перемішують і залишають на 30 хв. Хлороформний екстракт поступово переносять у сухий порожній бюкс, заповнюючи його на три чверті екстрактом. Бюкс вміщують у витяжну шафу на відстані від 25 см до 35 см від вентилятора, вмикають вентилятор і в міру випаровування екстракту доливають його наступні порції у бюкс доти, поки екстракт не буде перенесений повністю. У колбу, в якій знаходився екстракт, додають 10 см³ хлороформу, споліскують стінки колби і переносять хлороформ у той самий бюкс. Коли у бюксі залишиться приблизно 0,5 см³ хлороформного розчину, випарювання продовжують без вентилятора, зважуючи бюкс через кожні 2 хв. Перед зважуванням бюкс закривають кришкою.

Після випарювання хлороформу до залишку піпеткою додають 3 см³ гексану, розчиняють залишок і отриманий розчин разом з частинками нерозчиненого залишку, якщо такі будуть, переносять у колонку з алюмінію оксидом. Під колонку підставляють сухий порожній бюкс.

Бюкс із залишком обмивають декілька разів маленькими порціями гексану, переносять кожну порцію у колонку з оксидом алюмінію. Колонку

промивають ще декількома порціями гексану, збираючи їх у той самий бюкс. Загальний об'єм гексану, який використовують для промивання бюкса і колонки, повинен складати від 40 см³ до 45 см³.

Рівень розчину у колонці до додавання останньої порції гексану не повинен знижуватися нижче верхньої границі шару оксиду алюмінію. За такої обробки нафтопродукти проходять через колонку, а домішки полярних сполук утримуються шаром оксиду алюмінію. З отриманого розчину нафтопродуктів у гексані, звільненому від домішок полярних сполук, видаляють гексан, випаровуючи його у бюксі за кімнатної температури за допомогою вентилятора (так, як випаровували хлороформ). У такий самий спосіб обробляють і паралельну пробу води.

Виконання вимірювань. Вимірюють масу бюксів, підготовлених. Проводять повторні зважування через кожні 2 хв. Перед кожним зважуванням бюкси закривають кришками. Якщо різниця результатів двох послідовних зважувань не перевищує 0,0008 г, зважування припиняють. Вимірюють масу бюксів із залишком нафтопродуктів. Бюкси з залишком після випарювання гексану зважують кожні 2 хвилини до доведення до постійної маси. Перед кожним зважуванням бюкси закривають кришками. Якщо різниця результатів двох послідовних зважувань не перевищує 0,0008 г, зважування припиняють. Вимірювання мас, виконують за допомогою ваг відповідно до керівництва з експлуатації з похибкою $\pm 0,0008$ г. Результати вимірювань маси записують до четвертої значущої цифри.

Обробка результатів вимірювань. За різницею маси бюксів із залишком, підготовлених та маси порожніх бюксів, підготовлених, визначають масу залишку:

$$m_2 = m_1 - m_0, \quad (1)$$

де m_2 – маса залишку бюксі, г; m_1 – маса бюксу із залишком, г; m_0 – маса порожнього.

Результат одиничного вимірювання масової концентрації нафтопродуктів у вихідній пробі C , мг/дм³, знаходять за формулою (2):

$$C = \frac{m_2 - m_x}{V} \times 1000 \quad (2)$$

де m_2 – маса залишку у бюксі, розрахована за формулою (1), г; m_x – маса залишку бюксі, г після перевірки розчинників на чистоту; V – об’єм проби, взятої для аналізу, дм^3 ; 1000 – коефіцієнт перерахунку грамів у міліграми.

Результати обчислень за формулою (2) є проміжними, їх заокруглюють і записують з кількістю знаків на один чи два більшою ніж при обчисленні результату вимірювань за формулою (3).

Результат вимірювань масової концентрації нафтопродуктів у пробі розраховують за формулою (3) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань.

$$C_{\text{нп}} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (3)$$

У діапазоні масових концентрацій нафтопродуктів від 1 мг/дм^3 до 12,5 мг/дм^3 включно значення нормативу оперативного контролю збіжності за довірчої імовірності $P = 0,95$ становить 20 %.

У діапазоні масових концентрацій нафтопродуктів понад 12,5 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3 включно значення нормативу оперативного контролю збіжності за довірчої імовірності $P = 0,95$ становить 19 %.

Результат обчислень за формулою (3) заокруглюють до десяткового розряду, яким закінчується заокруглене значення абсолютної похибки вимірювань.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ФІТОРЕМЕДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТІВ, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОЮ ТА НАФТОПРОДУКТАМИ

3.1. Теоретичне обґрунтування удосконалення комплексної технології фіторе mediaції ґрунтів контамінованих нафтопродуктами

Забруднений ґрунт – це непридатний ресурс. Проте ділянку можна відновити для продуктивного використання за умови адекватного планування відновлення ділянки та належного застосування технологій відновлення. Таким чином, після виявлення забрудненої ділянки слід поставити такі питання планування, щоб розглянути аспекти відновлення території:

- Відповідно до якого закону чи статуту має проводитися рекультивація?
- Який ступінь забруднення та яка ймовірність того, що забруднення мігруватимуть?
- Якщо рекультивація необхідна, який рівень очищення необхідний, щоб відновити ділянку, щоб вона стала чистою?
- Які технології відновлення доступні та які варіанти є кращими технологіями для сайту?

Застосовність та ефективність технології рекультивації для обробки конкретної ділянки залежить від чотирьох основних факторів:

- місцевий фактор: прийнятність технології для місцевої громади;
- регуляторний фактор: закони та правила, що застосовуються до експлуатації технології, наприклад, закони, які регулюють скиди в поверхневі води та викиди в атмосферу, оскільки скиди та/або викиди можуть бути необхідними для роботи технології;
- технологічний фактор: технічні, вартісні та продуктивні

характеристики технології;

- фактор місця: гідрогеологія забрудненої ділянки; а також структура, гранулометричний склад, вміст органічних речовин, рН і вологість ґрунту на ділянці.

Оцінка технологій відновлення може проходити в три фази:

- загальні дії реагування;
- збірка технологій як альтернативи;
- скринінг альтернатив.

Загальна дія реагування визначається як один підхід до усунення забруднень в одному середовищі. Це може бути активне відновлення або інституційні дії. Альтернативи виправлення, які необхідно оцінити, є сценаріями загальних заходів з виправлення. Кожна з них може включати кілька окремих заходів щодо усунення різних частин забрудненої ділянки та різних середовищ. Кожен альтернативний сценарій може включати декілька загальних дій реагування та багато технологій виправлення.

Якщо технологія вважається придатною для забрудненої ділянки, можливість впровадження на конкретній ділянці можна оцінити шляхом аналізу того, чи може технологія досягти:

- загального захисту здоров'я населення та навколишнього середовища;
- відповідність застосовним або відповідним і належним вимогам;
- довгострокова ефективність і постійність;
- зменшення токсичності, рухливості та об'єму забруднень;
- короткострокова ефективність;
- відсутність непереборних бар'єрів реалізації;
- економічна ефективність;
- дотримання правових вимог та прийняття суспільством.

Тому, перш ніж використовувати ту чи іншу технологію чи підхід, слід провести ретельний аналіз об'єкта, що підлягає ремедіації, встановити тип забруднювача, його концентрацію, глибину проникнення токсиканту в ґрунт,

тип ґрунту, передбачувану кількість опадів у період біоремедіації, наявність ґрунтових вод, глибину, на якій вони знаходяться, тощо. І тільки після цього обрати метод біоремедіації, включаючи селективний відбір агротехнічних засобів, мікроорганізмів чи рослин, необхідних кожного конкретного випадку.

Оскільки немає двох ідентичних забруднених ділянок, підходи до рекультивації для очищення ґрунту мають бути адаптовані для кожного із випадків індивідуально.

Вибір відповідної технології відновлення ґрунтується на ретельному аналізі фізичних, хімічних і біологічних факторів, що впливають на видоутворення, трансформацію та міграцію полютантів. Це вимагає глибокого розуміння властивостей забруднювача та детальної характеристики забрудненого середовища.

Розробка комплексної технології біоремедіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами на наш погляд повинна включати декілька етапів (рис. 5, 6).

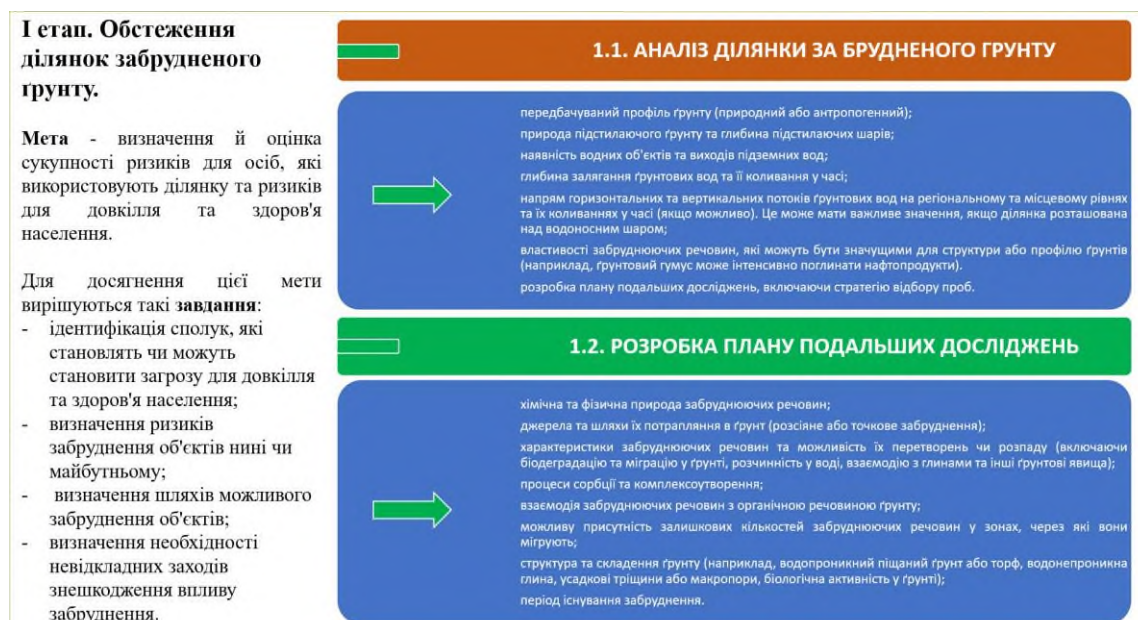


Рис. 5. – I Етап комплексної технології біоремедіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами.

I етап. Обстеження ділянок земель, де підтверджено або передбачається забруднення ґрунту.

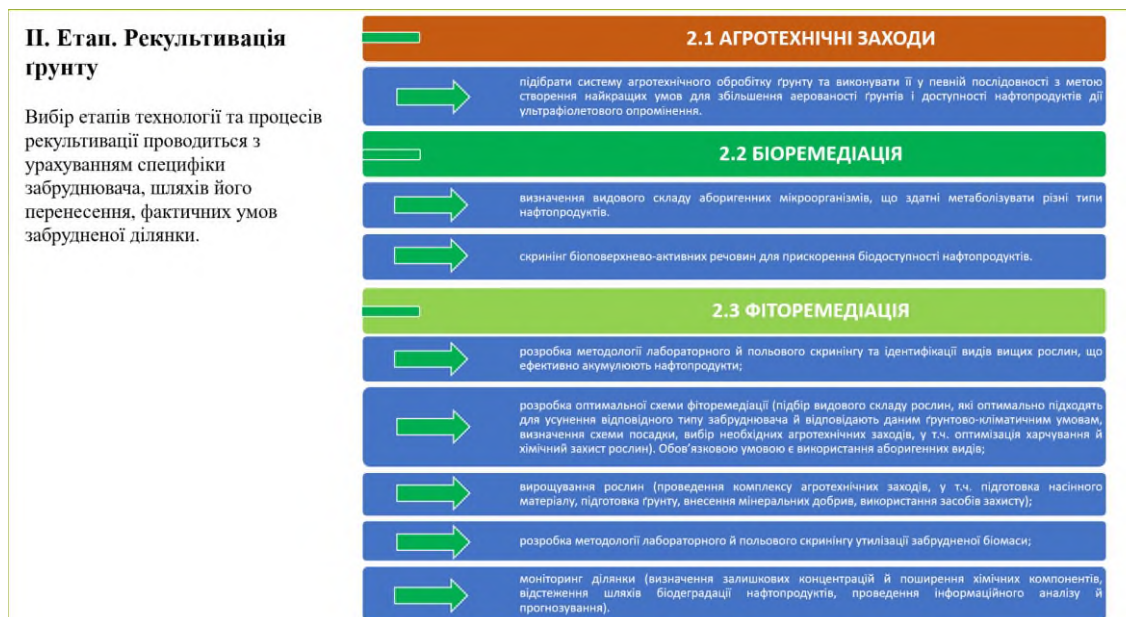


Рис. 6. – II Етап комплексної технології біореємедіації ґрунтів контамінованих нафтопродуктами.

Мета обстеження ділянок земель, де підтверджено або передбачається забруднення ґрунту, пов'язана з визначенням та оцінкою сукупності ризиків для осіб, які використовують ділянку, та ризиків для довкілля та здоров'я населення.

Для досягнення цієї мети вирішуються такі завдання:

- ідентифікація сполук, які становлять чи можуть становити загрозу для довкілля та здоров'я населення;
- визначення ризиків забруднення об'єктів нині чи майбутньому;
- визначення шляхів можливого забруднення об'єктів;
- визначення необхідності невідкладних заходів знешкодження впливу забруднення.

Стадії обстеження ділянок ґрунтів, де підтверджено або передбачається забруднення ґрунту:

- збір усієї наявної на ділянці інформації та планування досліджень;
- проведення попередніх досліджень;
- проведення розвідувальних досліджень;
- проведення основних досліджень.

Кінцевим результатом обстеження є розробка плану очищення ґрунтів

від нафтопродуктів, що містить перелік заходів щодо очищення території ділянки, яка є основою для розробки робочого проекту робіт.

Збір інформації, що є на ділянці земель, де підтверджено або передбачається забруднення ґрунту, та планування досліджень:

1. Аналіз ділянки містить;

- передбачуваний профіль ґрунту (природний або антропогенний);
- природа підстилаючого ґрунту та глибина підстилаючих шарів;
- наявність водних об'єктів та виходів підземних вод;
- глибина залягання ґрунтових вод та її коливаннях у часі;

– напрям горизонтальних та вертикальних потоків ґрунтових вод на регіональному та місцевому рівнях та їх коливаннях у часі (якщо можливо). Це може мати важливе значення, якщо ділянка розташована над водоносним шаром;

– властивості забруднюючих речовин, які можуть бути значущими для структури або профілю ґрунтів (наприклад, ґрунтовий гумус може інтенсивно поглинати нафтопродукти).

– розробка плану подальших досліджень, включаючи стратегію відбору проб.

2. Розробка плану подальших досліджень. Якщо результати попереднього дослідження дають підстави припускати наявність забруднення ґрунту, то формуються припущення для детального опису забруднюючих речовин очікуваного типу, їх просторового розподілу на ділянці, можливих шляхів міграції та потенційного впливу на ґрунтові та поверхневі води. При формулюванні таких припущень повинні враховуватися такі фактори:

- хімічна та фізична природа забруднюючих речовин;
- джерела та шляхи їх потрапляння в ґрунт (розсіяне або точкове забруднення);
- характеристики забруднюючих речовин та можливість їх перетворень чи розпаду (включаючи біодеградацію та міграцію у ґрунті,

розчинність у воді, взаємодію з глинами та інші ґрунтові явища);

- процеси сорбції та комплексоутворення;
- взаємодія забруднюючих речовин з органічною речовиною ґрунту;
- можливу присутність залишкових кількостей забруднюючих речовин у зонах, через які вони мігрують;
- структура та складення ґрунту (наприклад, водопроникний піщаний ґрунт або торф, водонепроникна глина, усадкові тріщини або макропори, біологічна активність у ґрунті);
- період існування забруднення;
- глибина залягання ґрунтових та підземних вод.

Формулювання детального опису для ділянки в цілому та різних її зон мають забезпечити оптимальну стратегію планування досліджень.

II. Етап. Рекультивация ґрунту

Вибір етапів технології та процесів рекультивации проводиться з урахуванням специфіки забруднювача, шляхів його перенесення, фактичних умов забрудненої ділянки. До власне рекультивации належать групи методів деконтамінації. Методи деконтамінації основані на реальному видаленні забруднення як на місці (*in situ*), так і при вилученні та очищенні поза даним майданчиком (*ex-situ*). Вибір конкретного методу залежить від типу, розмірів забруднення та вартості робіт.

Агротехнічні заходи. Як уже описувалося раніше під дією нафтопродуктів відбувається трансформація гранулометричного складу ґрунтів – найважливішої генетичної та агрономічної їх характеристики. Ґрунтові частинки покриваються плівкою і відбувається їх агрегування. Поровий простір заповнюється нафтопродуктами, які витісняють повітря і порушують аерацію. Створюються анаеробні умови, що підвищують відновлення ґрунту і знижують її окислювальний потенціал, що може призводити до розвитку процесів гниття і навіть поверхневого заболочування ґрунтів. Кінцевими продуктами анаеробних процесів є – низькомолекулярні леткі органічні кислоти, сірководень, метан, в деяких

випадках можуть утворюватися також кетони (ацетон). Тому на першому етапі використання деконтамінації необхідно правильно підібрати систему агротехнічного обробітку ґрунту та виконувати її у певній послідовності з метою створення найкращих умов для збільшення аерованості ґрунтів і доступності нафтопродуктів, що проникли в товщу ґрунту дії ультрафіолетового опромінення. Світло, особливо ультрафіолетові промені, здатне руйнувати хімічні зв'язки й, тим самим, викликати деградацію нафтопродуктів. Швидкість фотолізу залежить від інтенсивності світла й здатності речовини його поглинати. Ненасичені ароматичні сполуки, наприклад ПАВ, найбільш чутливі до фотолізу, тому що активно поглинають енергію світла. Світло прискорює й інші процеси деградації речовин: гідроліз й окиснення. А наявність у середовищі фотооксидантів, таких як озон, оксиди азоту, органічні перекиси, істотно прискорюють процес фотолізу також і інших типів нафтопродуктів.

Біоре mediaція. Оскільки мікробні спільноти відіграють значну роль у біогеохімічних циклах, важливо проаналізувати структуру мікробної спільноти та її зміни під час процесів біоре mediaції. Основним завданням цього етапу є визначення видового складу аборигенних організмів, що здатні метаболізувати різні типи нафтопродуктів. Такі дослідження можуть дати суттєве уявлення про важливі біохімічні та фізіологічні аспекти біоре mediaції та мікробного катаболізму.

Окрім того для того щоб відбулася ефективна мікробна деградація нафтопродуктів, вони повинні бути біодоступними. Швидкість біодеградації забруднювача залежить від швидкості поглинання забруднювача та масообміну. На біодоступність забруднювача в ґрунті впливає ряд факторів, таких як десорбція, дифузія та розчинення.

Використання хімічних або біоповерхнево-активних речовин під час процесу біодеградації допомагає подолати проблеми біодоступності. Молекулярна структура забруднювача та гідрофобність також може впливати на поглинання забруднюючих речовин мікроорганізмами.

Враховуючи, що багато з цих забруднювачів мають низьку розчинність у водному середовищі, розуміння механізмів їх поглинання мікроорганізмами і розробка стратегій прискорення біодоступності є важливими аспектами ефективних процесів біологічної ремедіації.

Найважливішими факторами довкілля, що впливають на біодеградацію, є температура, вологість, значення рН, вміст кисню, тип ґрунту. Тому успіх та ефективність біоремедіації значною мірою залежить від створення оптимальних умов для мікробного метаболізму полутантів.

Фіторемедіація. Здатність рослин до деградації нафтопродуктів була описана вище, тому на ній зупинятися не будемо. Сама ж технологія фіторемедіації ґрунту забруднених нафтопродуктами, досить проста в застосуванні. Вона повинна включати декілька етапів:

- розробка методології лабораторного й польового скринінгу й ідентифікації видів вищих рослин, що ефективно акумулюють нафтопродукти;
- розробка оптимальної схеми фіторемедіації (підбір видового складу рослин, які оптимально підходять для усунення відповідного типу забруднювача й відповідають даним ґрунтово-кліматичним умовам, визначення схеми посадки, вибір необхідних агротехнічних заходів, у т.ч. оптимізація харчування й хімічний захист рослин). Обов'язковою умовою є використання аборигенних видів;
- вирощування рослин (проведення комплексу агротехнічних заходів, у т.ч. підготовка насінного матеріалу, підготовка ґрунту, внесення мінеральних добрив, використання засобів захисту);
- розробка методології лабораторного й польового скринінгу утилізації забрудненої біомаси;
- моніторинг ділянки (визначення залишкових концентрацій й поширення хімічних компонентів, відстеження шляхів біодеградації нафтопродуктів, проведення інформаційного аналізу й прогнозування).

3.2. Експериментальна перевірка можливості застосування технології фіторе mediaції ґрунтів контамінованих нафтопродуктами

Фіторе mediaція – це видалення, стабілізація та деградація органічних і неорганічних забруднень у ґрунтах зеленими рослинами, як показано на рис. 7 [67 – 70]. Вода та поживні речовини поглинаються рослинами, а вуглекислий газ, кисень, вода та фотосинтати виділяються в навколишнє середовище. Використання рослин для контролю деградації ґрунту та води має довгу історію. Багато перших аграріїв розробляли рослинні системи для мінімізації ерозії ґрунту, відновлення порушеного середовища та очищення води.

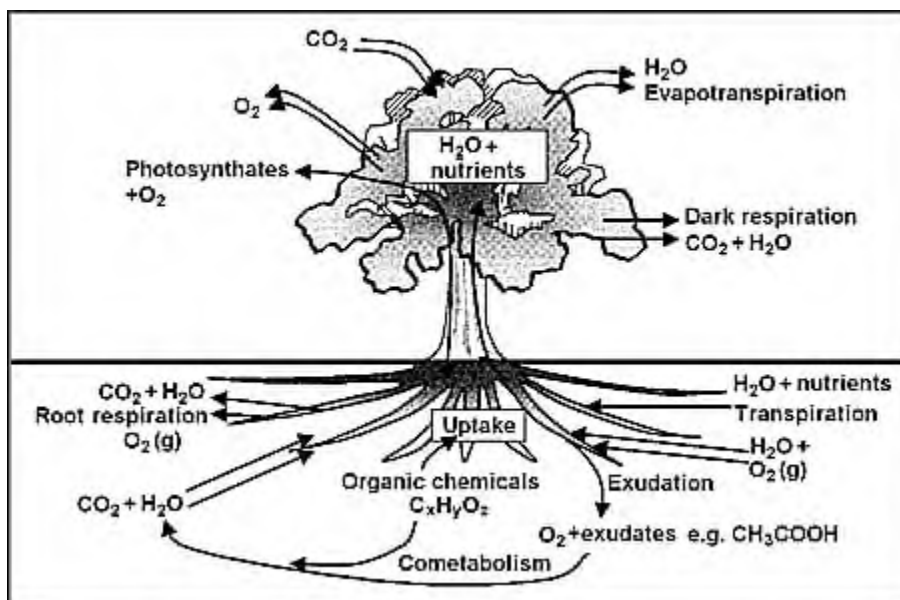


Рис. 7 – Концепція фіторе mediaції (за Карманом і Кроссманом [67])

Наприклад, ще у 1998 році EPA США (US EPA 1998) визначило шість механізмів фіторе mediaції. Три з цих механізмів застосовні до ремедіації органічних забруднень [71]:

- фітодеградація;
- ризодеградація;
- фітовипаровування.

Інші три застосовні до неорганічних забруднень:

- фітоекстракція;
- ризофільтрація;
- фітостабілізація.

Фітодеградація, також відома як фітотрансформація, – це розщеплення забруднювачів, які поглинають рослини в результаті метаболічних процесів у рослині, або розщеплення зовнішніх забруднювачів рослини під дією складових, таких як екsudати та ферменти, що виробляються рослинами. Молекули органічних забруднювачів розкладаються на простіші молекули та включаються в тканини рослин за допомогою різноманітних біохімічних реакцій, спричинених ферментами рослини [67 – 70].

Ризодеградація, також відома як посилена ризосферна біодеградація. Фітостимуляція або біоремедіація/деградація за допомогою рослин, – це розщеплення забруднюючих речовин у ґрунті через мікробну діяльність, посилену ризосферою, тобто кореневою зоною. Це набагато повільніше, ніж фітодеградація. Мікроорганізми можуть розщеплювати органічні забруднення, такі як нафтопродукти або розчинники, на нешкідливі продукти шляхом біологічного розкладання. Ексудати, що виділяються корінням рослин, забезпечують поживні речовини для мікроорганізмів, щоб посилити їх діяльність. Біодеградації також сприяють рослини шляхом розпушування ґрунту та транспортування води до корневих зон [67 – 70].

Фітовипаровування – це поглинання та транспірація забруднюючих речовин рослинами з вивільненням забруднюючих речовин або модифікованих форм забруднюючих речовин в атмосферу. Це відбувається, коли рослини поглинають воду та органічні забруднення листям і випаровують або випаровують їх в атмосферу [67 – 70].

Фітоекстракція, також відома як фітоаккумуляція, – це поглинання та переміщення забруднень із ґрунту корінням рослин у надземні частини рослин. Деякі рослини, які називаються гіперакумуляторами, поглинають надзвичайно велику кількість металів [72]. Після того, як ці рослини виростуть через деякий час, їх збирають, а потім або спалюють, або компостують для переробки металів. Якщо рослини спалюються, залишковий попіл необхідно утилізувати на звалищі для небезпечних відходів, але об'єм золи буде менше 10% від початкового об'єму

забрудненого ґрунту. Такі метали, як нікель, цинк і мідь, є найкращими кандидатами для видалення шляхом фітоекстракції, оскільки було показано, що їм віддають перевагу більшість із приблизно 400 відомих гіперакумуляторів.

Ризофільтрація – це адсорбція або осадження поверхнею коренів рослин, або поглинання в коріння забруднюючих речовин, які знаходяться в ґрунтовому розчині в кореневій зоні. Це схоже на фітоекстракцію, але рослини використовуються переважно для очищення забруднених підземних вод, а не для ґрунту. Рослини, які будуть використовуватися, вирощують у теплицях з корінням у воді. Після розвитку великої кореневої системи замість джерела води використовується забруднена вода для акліматизації рослин. Потім рослини пересаджують у забруднену зону, де коріння вбирає забруднену воду. У міру того, як коріння насичуються забруднювачами, їх збирають. Наприклад, під час випробування в Чорнобилі, Україна, соняшники успішно використовувалися для видалення радіоактивних забруднень із води ставків [68, 69].

Фітостабілізація – це використання певних видів рослин для іммобілізації забруднюючих речовин у ґрунті та підземних водах шляхом поглинання та накопичення коренями, адсорбції на поверхнях коренів або опадів у ризосфері. Процес зменшує рухливість забруднювачів, щоб мінімізувати міграцію забруднювачів у ґрунтові води чи повітря, щоб зменшити біодоступність для їх потрапляння в харчовий ланцюг. Цей метод можна використовувати для відновлення рослинного покриву на ділянках, де природна рослинність відсутня через високу концентрацію металів у поверхневих ґрунтах або фізичні порушення поверхневих матеріалів. Види, стійкі до металів, можна використовувати для відновлення рослинності на ділянках, тим самим зменшуючи потенційну міграцію забруднювачів через вітрову ерозію та транспортування відкритих поверхневих ґрунтів, а також вимивання забруднюючих речовин у ґрунтові води. Процеси, що відбуваються в ризосфері, є невід'ємною частиною фіторемедіації.

Забруднювачі, які контактують з коренями рослин у кореневій зоні, повинні проникати через кореневі мембрани в процесі ризофільтрації, перш ніж вони зможуть поглинатися рослинами. Поглинання забруднюючих речовин корінням рослин є прямою функцією концентрації забруднюючих речовин у ґрунтовому розчині та зазвичай включає хімічний розподіл на поверхнях коренів з наступним транспортуванням через кору до судинної системи рослин. Забруднювач може бути зв'язаний або метаболізований у будь-який момент під час транспортування.

Технологія ефективна для рекультивації ґрунтів, забруднених помірно гідрофобними органічними забрудненнями, такими як бензол, толуол, етилбензол, ксилоли (БТЕК), хлоровані розчинники та нітротолуольні відходи боєприпасів з $1,0 \leq \log K_{ow} \leq 3,5$ [67, 68, 73]. Коефіцієнт розподілу октанол-вода K_{ow} органічної сполуки – це концентрація органічної сполуки, розчиненої в октанолі, поділений на концентрацію, розчинену у воді, коли органічну сполуку екстрагують сумішшю н-октанолу та води. Як правило, компоненти з $\log K_{ow} < 0,5$ занадто розчинні у воді, щоб поглинути їх корінням, а компоненти з $\log K_{ow} > 3$ занадто міцно зв'язані з частинками ґрунту або корінням, щоб поглинути їх рослинами. Приклади органічних сполук з $\log Kow < 0,5$ включають метилтретбутиловий ефір (МТВЕ) і 1,4-діоксан, а компоненти з $\log Kow > 3$ включають більшість ПАР. Органічні забруднювачі, які поглинають рослини, можуть розкладатися шляхом фітодеградації, накопичуватися в рослинній тканині шляхом фітоаккумуляції або проникати через листя шляхом фітовипаровування [74]. Долю перетворених органічних забруднювачів загалом можна передбачити, використовуючи коефіцієнт розподілу октанол-вода K_{ow} конкретного компонента, використовуючи закон Бріггса, як наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Доля органіки, передбачена законом Бріггса

$\log Kow$	Механізми
$< 1,0$	Можливе поглинання та трансформація
$1,0 - 3,5$	Поглинання, перетворення, випаровування

> 3,5	Ризосферна біоремедіація або фіто стабілізація
-------	--

Технологія також ефективна для рекультивації ґрунтів, забруднених надлишком поживних речовин, таких як нітрати, амоній або фосфати; і важкі метали [67, 68, 75, 76, 77]. Неорганічні забруднення можуть потрапляти в тканини рослин через процес фітоаккумуляції [74].

Схильність рослин до поглинання, іммобілізації забруднювачів дуже залежить від характеристики самого забруднювача та ґрунту. Фактори ґрунту, які впливають на тенденції ремедіації, включають [67 – 77]:

- рН ґрунту – підвищення рН ґрунту загалом знижує розчинність речовин і, відповідно, поглинання їх рослинами;
- ємність катіонного обміну (ЄКО) - збільшення ЄКО ґрунту зменшує поглинання забруднювачів рослинами;
- неорганічні форми зазвичай поглинаються рослинами легше, ніж органічні форми;
- природні та синтетичні комплексоутворювачі – наявність комплексоутворювачів, таких як етилендіамінтетраоцтова кислота (EDTA) і діетилентріамінпентаоцтова кислота (ДПТА), як правило, підвищує розчинність речовин, роблячи їх більш доступними для коренів і з більшою ймовірністю поглинання та накопичення в рослинах.

Технології фіторемедіації пропонують такі переваги:

- це технологія *in situ*;
- відносно недорога оскільки використовує рослини;
- це безпечна та пасивна технологія, що працює на сонячній енергії та приємна для ока, тому вона, швидше за все, буде прийнята громадськістю [77].

Однак вона також має свої недоліки:

- відносно невелика глибина очищення, менше 1 м для трав, менше 3 м для кущів і менше 10 м для глибоко вкорінених дерев;
- процес досить повільний і вимагає від трьох до п'яти періодів вегетації для досягнення цілей відновлення;

- знання для оптимізації технологій фіторемедіації все ще є експериментальними;
- технологія залежить від конкретного місця, і вибір рослин має вирішальне значення, а стратегія очищення вимагає детального опису місця для максимізації росту рослин і поглинання забруднюючих речовин;
- потенційне забруднення харчових ланцюгів.

Хоча багато механізмів фіторемедіації не повністю вивчені, є багато повідомлень про застосування фіторемедіації в Китаї, Португалії, Індії, Новій Зеландії та Австралії, США [78].

Отже, як довів попередній аналіз нафтопродукти є одними з найбільш екологічно небезпечних забруднювачів природного середовища та, в першу чергу, ґрунтів. У зв'язку з цим постає гостре питання щодо відновлення порушених екосистем. З існуючих методів рекультивації ґрунтів за помірного ступеня забруднення найефективнішими вважаються біологічні способи очищення, серед яких дедалі більшої популярності набувають прийоми фіторемедіації.

Фіторемедіація включає весь спектр метаболічних процесів із поглинання, акумуляції та розкладання полютантів, забезпечує стабільне протікання процесу біологічного розпаду вуглеводнів за відносно невисокої вартості витрат, не вимагає зняття родючого шару ґрунту, може застосовуватися на великих площах. Розвиток кореневої системи рослин покращує газообмін у глибинних шарах ґрунту, сприяє розвитку нафтоокислювальної мікробіоти в природному середовищі.

При відпрацюванні технології фіторемедіації ґрунтів від нафтопродуктів основна увага повинна приділятися підбору рослин, здатних спільно з симбіотичними мікроорганізмами трансформувати токсичну частину забруднень, переводячи їх у малорухливу, малоактивну форму. Однак при цьому слід враховувати, що ступінь схожості, швидкість росту та розвиток рослин залежить від концентрації нафтопродуктів у ґрунтах [79].

Мета дослідження: експериментально встановити можливість

застосування фітомеліорантів в умовах вуглеводневого забруднення та здійснити оцінку ступеня очищення ґрунту від нафтопродуктів.

Об'єкти та методи дослідження. Для виявлення особливостей рослинних взаємодій були поставлені модельні досліди на ґрунті, забрудненому бензиною фракцією та мазутом у концентраціях 20 мг/кг та 50 мг/ кг ґрунтів відповідно.

Для аналізу були обрані наступні макрофіти: Соняшник звичайний (*Helianthus annuus* L.), Люцерна посівна (*Medicago sativa* L.) та Ріпак (*Brassica napus* L.).

Соняшник (*Helianthus annuus* L.). Коренева система соняшника стрижнева, яка може проникати на глибину від 3 до 10 м та більше. Рівень розвитку кореневої системи дуже залежить від генетичних особливостей того чи іншого гібриду соняшника та від системи обробітку ґрунту. Довжина кореневої системи набагато перевищує висоту надземної частини рослин (за деякими даними у 3-10 разів). Коріння рослин соняшника росте досить швидко, і вже на стадії 4-5 листків у рослин, довжина їх кореня досягає 60-100 см. Рослини соняшнику дуже чутливі до різних ущільнень ґрунту та підґрунтового шару. Рослина соняшника утворює потужну кореневу систему, основна маса яких розташована на глибині 10-100 см. Найбільш інтенсивний розвиток кореневої системи відбувається в період росту рослини, а основна маса коренів формується в період від утворення кошика до моменту цвітіння. В хороших умовах діаметр кореневої системи однієї рослини може досягати 1,5-3,0 м. Завдяки наявності добре розвиненого і проникаючого на велику глибину головного кореня, соняшник може витримувати посуху і добре засвоювати поживні речовини та ґрунтову вологу. За вологих умов, коріння соняшника розвивається ближче до поверхні ґрунту, а в сухому кліматі воно проникає глибше.

Люцерна посівна (*Medicago sativa*) – коренева система стрижнева, потужна, головний корінь з бічними розгалуженими коренями проникає в ґрунт на глибину до 10 м. У люцерни добре розвинена коренева система, яка

в перший рік життя проникає в ґрунт на глибину 2 – 3, а в 5 – 10-річному віці 9 – 11 м і глибше. Потужна, глибоко розташована коренева система люцерни сприяє поліпшенню структури ґрунту, підвищує його водо- та повітропроникність та сприяє накопиченню гумусу.

Ріпак (*Brassica napus* L.). Однорічна олійна рослина родини капустяні (*Brassicaceae*). Розрізняють 2 форми ріпаку: ярий (кольза) й озимий. Ріпак озимий має основне значення, добре адаптований до умов України, сидерат, може забезпечити збільшення органічної речовини в ґрунті у кількості, еквівалентній внесенню 10–15 т/га гною. Має високу врожайність і продуктивність, зимостійкий. Ріпак сприяє покращенню структури ґрунту. Озимий ріпак розвиває потужну кореневу систему, на одному гектарі після скошування залишається приблизно 60 ц корневих залишків. Кореневі залишки ріпаку розкладаються до посіву наступної культури, що сприяє виникненню проходів, завдяки яким ґрунт розпушується, покращується його аерація та проникнення дощової води. Особливістю ріпаку є і те, що його кореневі виділення здатні переводити із важкодоступних у доступні для рослин форми.

Культура рослин (*Helianthus annuus* L., *Medicago sativa* L. та Ріпак (*Brassica napus* L.) були обрані для експериментальних досліджень через їх високу біомасу, швидкий темп росту та здатність рослин видаляти різні типи забруднювачів із ґрунтів.

Ґрунти були штучно забруднені бензиновою фракцією та мазутом у концентраціях 20 мг/кг та 50 мг/кг відповідно. Як контроль використовувався чистий ґрунт.

Масову концентрацію нафтопродуктів визначали гравіметрично, за допомогою методу, що базується на екстракції органічних речовин із наважки хлороформом, видаленні хлороформу, розчиненні залишку у гексані, відділенні полярних сполук на колонці з оксидом алюмінію, видаленні гексану та гравіметричному вимірюванні маси залишку [65].

Цей експеримент тривав 10 днів від початку проростання насіння у

забрудненому нафтопродуктами ґрунті. Через 10 днів розпочали підготовку рослинного матеріалу для визначення концентрації нафтопродуктів у коренях, стеблах та листі рослин.

Отримані результати аналізу рослинної сировини, та ґрунтів (залишкова концентрація) залежно від застосованої концентрації представлені в таблицях 4, 5, 6, 7.

Таблиця 4 – Зафіксовані значення нафтопродуктів в рослинному матеріалі соняшника (*Helianthus annuus* L.)

	корінь	стебло	листок
Бензинова фракція	2,71±0,031	3,32±0,33	1,32±0,025
Мазут	3,35±0,08	7,05±0,58	6,08±0,23

Таблиця 5 – Зафіксовані значення нафтопродуктів в рослинному матеріалі люцерни посівної (*Medicago sativa* L.)

	корінь	стебло	листок
Бензинова фракція	1,21±0,031	1,78±0,33	0,87±0,04
Мазут	6,52±0,07	4,87±0,28	3,35±0,76

Таблиця 6 – Зафіксовані значення нафтопродуктів в рослинному матеріалі ріпаку (*Brassica napus* L.)

	корінь	стебло	листок
Бензинова фракція	5,76±0,1	2,56±0,56	1,56±0,04
Мазут	8,82±0,07	9,12±0,57	3,75±0,23

Отримані результати аналізу залишкової концентрації нафтопродуктів у ґрунтах залежно від застосованої концентрації та фіторемедіанта представлені в таблиці 7.

Таблиця 7 – Залишкова концентрація нафтопродуктів у ґрунті залежно від застосованої концентрації та фіторемедіанта

	Соняшник (<i>Helianthus annuus</i>)	Люцерна посівна (<i>Medicago sativa</i>)	Ріпак (<i>Brassica napus</i> L.)
Бензинова фракція	10,21±0,18	14,43±0,25	8,87±0,24
Мазут	32,12±0,78	33,12±1,57	26,31±1,34

Експериментальне дослідження проводилося з метою виявлення

здатності *Helianthus annuus* L., *Medicago sativa* та *Brassica napus* L. для видалення нафтопродуктів із ґрунтів. Основний механізм рекультивації за допомогою цих рослин заснований на вилученні забруднень (фітоекстракція з наступною транслокацією та накопиченням поллютантів у надземній частині рослини). Про це свідчить аналіз зібраних та оброблених даних. Всі три представники мають здатність накопичувати нафтопродукти у своїх тканинах (пагонах і кореневій системі) залежно від типу нафтопродукту та застосованої сили концентрації. Так найвищі концентрації мазуту були зафіксовані в кореневій системі та надземній частині рослини (стебло) ріпаку (*Brassica napus* L.) – 8,89 мг/кг і 9,69 мг/кг відповідно.

Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що *Helianthus annuus* L., *Medicago sativa* та *Brassica napus* L. є толерантними видами рослин, щодо забруднення нафтопродуктами і можуть бути успішно використані для фіторемедіації.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих факторів

У лабораторії проведено аналіз потенційно небезпечних і шкідливих виробничих факторів (ПН і ШВФ), що діють при проведенні цієї роботи [80].

До фізичних факторів в лабораторії належать:

- підвищена загазованість повітря робочої зони (можливе виділення газів при змішуванні різних речовин);
- підвищена температура поверхні обладнання (термостат, водяна баня, спиртівка);
- підвищена температура повітря робочої зони (горіння спиртівки, водяна баня);
- підвищена вологість повітря (водяна баня);
- понижена рухомість повітря (лаборант майже весь час знаходиться на одному й тому ж місці);
- підвищене значення напруги в електричній мережі, замикання якої може відбутися через тіло людини (термостат, водяна баня);
- гострий край, задирка та жорсткість на поверхні інструментів, обладнання (скляні колби, лабораторні циліндри, бюретки, піпетки).

Хімічні фактори:

- подразнюючі (кислоти, луги);
- токсичні (гідроарсенат натрію).

Біологічні фактори :

- грибки і бактерії на обладнанні та руках лаборанта;

Психофізичні фактори :

- фізичне навантаження (статичне - довготривале положення тіла в одній і тій же позі);
- нервово-психічні перенапруги (монотонність праці).

Дія на людину шкідливого чинника протягом зміни може побічно

привести до травми. *Наприклад*, монотонна праця через повторюваності одноманітних операцій супроводжується швидко наступаючим стомленням, що призводить до зниження працездатності і притуплення уваги. Через те, що вся робота здійснюється стоячи, у працівників розвиваються так звані професійні захворювання, такі як варикозне розширення вен і плоскостопість.

4.2. Вимоги до охорони праці при організації робочого місця працівника

Лабораторія повинна бути:

- обладнана центральним водяним опаленням;
- забезпечена питною водою;
- мати загальну припливно-витяжну вентиляцію та місцеву витяжку повітря на окремих технологічних ділянках (раковини для миття, витяжні та сушильні шафи, апаратуру з потужними джерелами світла, столи для знепилювання тощо) згідно з ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування;
- забезпечені протипожежним обладнанням згідно з НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні.
- необхідно підтримувати умови мікроклімату, норми освітленості, шуму та вібрації відповідно до чинних гігієнічних вимог.

Лабораторне устаткування, робочі поверхні столів, стелажів, витяжних шаф, що призначені для роботи з пожежовибухонебезпечними речовинами, повинні мати негорюче покриття.

На робочих місцях треба зберігати тільки таку кількість матеріалів (у готовому для користування стані), яка не перевищує денної виробничої потреби. При цьому ємності з вогнебезпечними речовинами повинні бути щільно закритими.

Для роботи з кислотами, лугами та іншими хімічно активними речовинами слід застосовувати столи й шафи, виготовлені з матеріалів,

стійких до їхньої дії.

До роботи зі шкідливими речовинами допускаються особи не молодші 18 років, які пройшли медичний огляд та інструктаж з охорони праці.

Під час роботи з хімічними речовинами необхідно користуватися халатами, гумовими рукавичками, захисними окулярами, респіраторами тощо.

Працівники лабораторій повинні знати властивості пожежовибухонебезпечних хімічних речовин і матеріалів, що застосовуються, і дотримуватися заходів безпеки під час роботи з ними.

4.3. Забезпечення нормативних значень показників мікроклімату і чистоти повітря.

Несприятливі умови погіршують фізіологічний стан, знижують продуктивність праці, можуть привести до різних захворювань.

Робота в лабораторії відноситься до категорії легкої важкості (1б). Температура в холодний період року повинна 21 – 23 °С, відносна вологість – не більше 75%, швидкість руху повітря – 0,2 м/с, а в теплий період року відповідно 22-24°С, не більше 60%, 0,1 – 0,3 м/с .

Для забезпечення нормативних показників мікроклімату передбачено:

– опалювальна система, яка забезпечує допустимі показники мікроклімату. Одним з чинників, що роблять найбільший вплив на організм працюючих є низька температура. Для того, щоб лабораторія працювала в холодну пору року передбачається опалювальна система. Оптимальні величини температури 21-23°С.

– для видалення надмірного тепла, шкідливих газів, водяної пари і пилу передбачена приточно-витяжна вентиляція. Вентиляція підрозділяється на природну і примусову. В лабораторії в якості загально-обмінної вентиляції використовують природну. Природна витяжна вентиляція застосовується в приміщеннях, які мають значні виділення тепла, і здійснюється за допомогою вентиляційних каналів, вікон.

4.4. Освітлення робочого місця, заходи і засоби для забезпечення нормованих показників освітлення.

Для забезпечення нормативної освітленості передбачено природне, штучне та змішане освітлення.

Природне освітлення:

- Передбачено природне освітлення бокове, здійснюване через світлові прорізи в зовнішніх стінах; верхнє - через лампи, комбіноване - поєднання верхнього і бічного природного освітлення.

- Для ефективного використання світлового потоку приміщення та обладнання забарвлене в світлий колір

- Для нормального проходження світлового потоку через вікна вони повинні бути вимиті один раз на місяць в санітарний день.

Штучне освітлення:

Штучне освітлення здійснюється за допомогою люмінісцентних ламп в кількості 6 штук. Природне освітлення - бічне трьохстороннє. Місцеве освітлення робочої зони відсутнє, що погано впливає на якість виконання роботи. Згідно з нормами рівня штучного освітлення для зони обслуговування розмножувальної техніки різних видів відповідають такі показники [81]:

Площину нормування освітленості - М - 0,8 м від підлоги;

Розряд зорових робіт - 3 В;

Загальне освітлення - 300 ЛК.

Для зручності передбачені штори.

Згідно ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення: характеристика зорової роботи високої точності, розряд зорової роботи – В, КПО – 3 %.

Підтримка освітлення у чистому виді забезпечується очищенням (миттям) віконних блоків не менше 2 разів на рік.

Відповідно до ДНАОП 0.00-1.32.01 відносно небезпеки поразки людей електричним струмом приміщення відноситься до приміщень без підвищеної

небезпеки, у яких відсутні умови, що створюють підвищену або особливу небезпеку [81].

4.5. Заходи і засоби для забезпечення нормованих значень шуму та вібрації.

Джерелом шуму в лабораторії є: - шум від ламп, шум, що утворюється під час роботи водяної бані.

Заходи, щодо захисту від дії вібрації поділяють на технічні, організаційні та лікувально-профілактичні. Також вони можуть бути розподілені як колективні та індивідуальні.

До технічних заходів відносять:

- зменшення вібрації в джерелі її виникнення полягає у виборі таких кінематичних і технологічних схем, при яких процеси, що викликані ударами, різкими прискореннями виключаються (заміна кулачкових і кривошипних механізмів гідроприводами, штампування – пресуванням тощо);

- вібродемпфування зводиться до перетворення механічної коливальної енергії в теплову. Досягається за рахунок використання конструкційних матеріалів з великим внутрішнім тертям (пластмаси, гума), нанесенням на вібруючі поверхні шару пружнов'язких матеріалів (мастики, пінопласт, пластикат тощо);

- віброгасіння – вібруюче обладнання встановлюється на масивні фундаменти. Маса фундаменту підбирають таким чином, щоб амплітуда коливань підшви фундаменту не перевищувала 0,1...0,2 мм, а для особливо точного обладнання – 0,005 мм;

- віброізоляція полягає в зменшенні передачі коливань від джерела вібрації до об'єкту, що захищається. Це досягається введенням в систему пружного елемента (віброізолятори, амортизатори, пружні каретки тощо).

Пружні елементи, що вводяться в коливальну систему можуть бути: пружинними; гумово-металевими; гумовими з ребристої або дірчастої гуми.

4.6. Забезпечення необхідного санітарного стану лабораторії

Необхідний санітарний стан лабораторії досягається застосуванням наступних основних заходів і засобів:

- миття і профілактична дезінфекція лабораторії, обладнання, інвентаря здійснюється за допомогою хлорного вапна, хлораміда Б, гіпохлорида кальцію, дезінсекція та дератизація;
- механічне очищення інвентаря;
- використання сіток на віконних отворах, липкого паперу для захисту від комах;
- зачинення отворів вентиляційних каналів захисними сітками;
- регулярне проходження працюючим персоналом медичних обстежень (один раз на рік);
- дотримання особистої гігієни лаборантами, а саме: використання спеціального одягу, взуття та засобів індивідуального захисту тобто білого халату, шапочки або косинки, наруківників, респіраторів і т.д., систематичного догляду за шкірою рук та інші.

4.7. Заходи і засоби для захисту працюючих від ураження електричним струмом.

Відповідно до ДНАОП 0.00-1.32.01 відносно небезпеки поразки людей електричним струмом лабораторія відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки, у якому відсутні умови, що створюють підвищену або особливу небезпеку[81].

Основними мірами по захисту від ураження електричним струмом в лабораторії є:

- забезпечення недоступності струмоведучих частин для випадкового доторкання;
- використання ізоляції струмоведучих частин;
- використання методів колективного захисту від ураження електричним струмом: захисного заземлення, занулення та автоматичного

відключення;

- періодична перевірка опору заземлення;
- контроль та профілактика пошкоджень ізоляції.

4.8. Забезпечення пожежовибухової безпеки

Категорії приміщень лабораторій відносяться за пожежною, вибухо-пожежною та вибуховою небезпечністю до категорії В - Горючі гази (ГГ), легкозаймисті, горючі і важкогорючі рідини, а також речовини та матеріали, які здатні при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним вибухати і горіти або тільки горіти; горючий пи́л і волокна, тверді горючі та важкогорючі речовини і матеріали, за умови, що приміщення, в яких вони знаходяться (обертаються), не відносяться до категорій А, Б і питома пожежна навантага для твердих і рідких легкозаймистих та горючих речовин на окремих ділянках площею не менше 10 м² кожна перевищує 180 МДж/м².

В лабораторії можуть виникнути такі класи пожеж :

- Клас А – пожежі твердих речовин, головним чином органічного походження, горіння яких супроводжується тлінням (деревина, текстиль, папір);
- клас В – пожежі горючих рідин або твердих речовин, що плавляться.
- клас (Е)* – пожежі, що пов'язані із горінням електроустановок.

Враховуючи класи пожеж та площу нашої лабораторії необхідно використовувати порошкові вогнегасники в кількості 2 штуки по 5 кг, або вуглекислотні вогнегасники в такій же кількості, (згідно ДСТУ 4297:2004 Пожежна техніка. Технічне обслуговування вогнегасників).

Місце розміщення первинних засобів пожежогасіння зазначено в плані евакуації. На пожежному щиті розміщено вогнегасник, лом, вогнетривке покривало, напис з телефоном пожежної охорони і прізвище посадових осіб, відповідальних за пожежну безпеку. Стенд розміщений біля виходу з приміщення .

РОЗДІЛ 5

ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

Забезпечення захисту населення і територій у разі загрози та виникнення надзвичайних ситуацій, які згідно з класифікацією поділяються за характером на техногенні, природні, воєнні та соціально-політичні, а за рівнем - на загальнодержавні, регіональні, місцеві та об'єктові, є одним з найважливіших завдань держави.

Актуальність проблеми забезпечення природно-техногенної безпеки населення і територій зумовлена тенденціями зростання втрат людей і шкоди територіям, що спричиняються небезпечними природними явищами, промисловими аваріями і катастрофами. Ризики надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру невпинно зростають [82].

Традиційна орієнтація системи цивільної оборони на вирішення завдань воєнного часу, її відомчий характер не дозволяли створити сталу організаційну структуру, органи управління, сили і засоби, які сприяли б ефективному здійсненню заходів щодо захисту населення в сучасних умовах, наземного прикриття основних регіонів країни.

Політичні зміни, значна кількість великих катастроф, що сталися останнім часом на території України, серед яких особливе місце займає Чорнобильська, змінили попередню парадигму цивільної оборони на таку, що базується на визнанні пріоритету захисту населення і територій від загроз мирного часу і пошуку нової моделі такого захисту з урахуванням необхідності переходу від галузевого до функціонального принципу реагування на надзвичайні ситуації [82].

Забезпечення безпеки та захисту населення в Україні, об'єктів економіки і національного надбання держави від негативних наслідків надзвичайних ситуацій повинно розглядатися як невід'ємна частина державної політики національної безпеки і державного будівництва, як одна з найважливіших функцій центральних органів виконавчої влади, Ради

міністрів Автономної Республіки Крим, місцевих державних адміністрацій, виконавчих органів рад.

Відповідно до законодавства, громадяни України мають право на захист свого життя і здоров'я від наслідків аварій, пожеж, стихійних лих і на вимогу від Уряду України, інших органів державної виконавчої влади, адміністрацій підприємств, установ і організацій незалежно від форм власності і господарювання гарантій щодо забезпечення його реалізації. Держава як гарант цього права здійснює захист населення від небезпечних наслідків аварій і катастроф техногенного, екологічного, природного та воєнного характеру [83].

Цивільний захист населення (ЦЗН) – система організаційних, інженерно – технічних, санітарно – гігієнічних, протиепідемічних та інших заходів центральних і місцевих органів виконавчої влади, органів місцевого самоврядування, підпорядкованих їм сил і засобів, підприємств, установ і організацій незалежно від форм власності, добровільних рятувальних формувань з метою запобігання і ліквідації надзвичайних ситуацій [83].

Балони із киснем використовуються в лабораторії для проведення певних експериментів, що потребують інколи спеціальних умов навколишнього середовища. На території лабораторії відбулася умовна аварія. Вибухнув балон із киснем літражем = 40Л (одиначне зберігання). Визначити характер руйнування лабораторії при надзвичайній ситуації. Балон із киснем знаходиться на відстані $R_{06} = 600$ м від лабораторії.

Розрахунки:

1. Радіус зони детонаційної (бризантної) дії вибуху R_1 , що визначається за формулою:

$$R_1 = 17,5 \sqrt[3]{M} \quad (5.1)$$

де R_1 – радіус зони детонаційної (бризантної) дії вибуху, м;

Так як 40 літрів можна перевести через коефіцієнт щільності у масу, для розрахунків буде враховуватися маса 57 т кисню в балоні.

M – маса ГПС, ППС у резервуарі, кг. За M приймається 50 % вмісту

резервуара при одиночному збереженні і 90 % – при груповому. В випадку із завданням, балон із киснем тільки один, тому М приймаємо за 50%.

$$R_1 = 17,5 \sqrt[3]{0,5 \cdot 57} = 53,4 \text{ м}$$

2. Радіус зони дії продуктів вибуху (осколків) R_2 об'ємного вибуху розраховуємо за формулою:

$$R_2 = 1,7 \cdot R_1, \quad (5.2)$$

де R_2 – радіус зони дії продуктів вибуху (осколків), м;

$$R_2 = 1,7 \cdot 53,4 = 90,78 \text{ м}$$

3. Надмірний тиск ΔP_ϕ у зоні розльоту продуктів вибуху дорівнює:

$$\Delta P_\phi = 1300 \cdot \left(\frac{R_1}{R_{об}} \right)^3 + 50, \quad (5.3)$$

де – надмірний тиск у зоні розльоту продуктів вибуху, кПа;

$R_{об}$ – відстань від центру вибуху до об'єкта, м.

$$\Delta P_\phi = 1300 \cdot \left(\frac{90,78}{600} \right)^3 + 50 = 54,50 \text{ кПа}$$

4. Радіус дії R_3 ударної хвилі визначається в залежності від формули:

$$R_3 = 12 \cdot R_1, \quad (5.4)$$

де R_3 – радіус дії ударної хвилі, м;

$$R_3 = 12 \cdot 90,78 = 1089 \text{ м}$$

5. Надмірний тиск ΔP_{yx} у зоні дії повітряної ударної хвилі обчислюється за формулою

$$\Delta P_{yx} = \frac{233}{\sqrt{1 + 0,41 \left(\frac{R_{об}}{R_1} \right)^3 - 1}}, \quad (5.5)$$

де – надмірний тиск у зоні дії повітряної ударної хвилі, кПа.

$$\Delta P_{yx} = \frac{233}{\sqrt{1 + 0,41 \left(\frac{600}{90,78} \right)^3 - 1}} = 21,41 \text{ кПа}$$

Висновок. Дивлячись на розрахунки, надмірний тиск у зоні дії повітряної ударної хвилі = 21,41 кПа – ступінь руйнування об'єкту слабкий.

ВИСНОВКИ

1. Нафтопродукти, що потрапили в навколишнє середовище залучаються в складний ланцюг різних за тривалістю абіотичних і біотичних процесів. Ці процеси залежать від кліматичних та погодних умов місць розливу, складу та властивостей нафтопродуктів, їх кількості. До найбільш розповсюджених органічних забруднювачів належать алкани, моноароматичні, моноциклічні та поліциклічні ароматичні сполуки, хлоровані вуглеводні, поліхлоровані біфеніли, нітроароматичні та азотні гетероцикли. Часто органічні сполуки знаходяться у вигляді складних сумішей різних хімічних речовин (нафтопереробні та нафтохімічні заводи, автозаправні станції, резервуари для зберігання нафтопродуктів, розвідувальні і видобувні свердловини, забруднені морські відклади, звалища і могильники). Вибухонебезпечні забруднювачі, такі як тротил, гексоген та інші нітроароматичні сполуки, можуть бути знайдені у зонах артилерійських обстрілів.

2. Усунення забруднення ґрунту може бути досягнуто шляхом: ex-situ видалення забруднюючих речовин із забрудненого ґрунту після того, як ґрунт був викопаний із забрудненого місця; видалення забруднювачів in-situ із забрудненої ділянки для подальшої обробки видалених забруднюючих речовин поза межами ділянки; локалізація забруднювачів на місці, при цьому токсичність забруднюючих речовин залишається незмінною, але забруднювачі ізольовані від контакту з навколишнім протягом певного періоду часу; дампінг забрудненого ґрунту та транспортування його до інженерної системи утримання для тривалої ізоляції; перетворення забруднювачів на місці так, щоб рухливість та/або токсичність забруднюючих речовин значно зменшилася, щоб зменшити ризик забруднення ґрунту для здоров'я населення та навколишнього середовища; використання методів знешкодження поліутантів на місці. Усі ці механізми мають свої переваги та недоліки. Крім того, вони є специфічними для

забруднювачів і залежать від умов підземного середовища у ґрунті.

3. Оскільки немає двох ідентичних забруднених ділянок, підходи до рекультивації для очищення ґрунту мають бути адаптовані для кожного із випадків індивідуально. Вибір відповідної технології відновлення ґрунтується на ретельному аналізі фізичних, хімічних і біологічних факторів, що впливають на видоутворення, трансформацію та міграцію забруднюючих речовин. Це вимагає глибокого розуміння властивостей забруднювача та детальної характеристики забрудненого середовища. Основну роль у цьому відіграють біологічні фактори – активність біоти, яка безпосередньо бере участь у процесах трансформації, деградації та мінералізації забруднювачів.

4. При розробці технологій біоремедіації забруднених природних об'єктів за використання як ендемічних, так і інтродукованих організмів, повинні бути підібрані умови, що забезпечують максимальну активність цих популяцій. Найефективніше застосовувати комплексні технології біоремедіації. При цьому необхідно враховувати кліматичні умови регіонів, де відбулося забруднення. Спосіб видалення полютанту і вибір видів-деструкторів безпосередньо залежатиме від типу екосистеми, конкретного забруднювача, масштабів і термінів забруднення, температури навколишнього середовища, вологості, рН середовища та інших факторів.

5. На основі аналізу проведених досліджень інших авторів була теоретично обґрунтовано удосконалення технології ремедіації ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами. Схарактеризовано можливість застосування фітогіперакумуляторів для відновлення ґрунтів, контамінованих нафтопродуктами. З урахуванням методів планування експерименту розроблена методика експериментальних досліджень основних факторів, що впливають на процес фіторемедіації, визначених раніше в ході теоретичних досліджень. Зокрема було з'ясовано, що схильність рослин до поглинання, іммобілізації забруднювачів дуже залежить від характеристики самого забруднювача та ґрунту. Фактори ґрунту, які впливають на тенденції ремедіації, включають: рН ґрунту –

підвищення рН ґрунту загалом знижує розчинність речовин і, відповідно, поглинання їх рослинами; ємність катіонного обміну (ЄКО) - збільшення ЄКО ґрунту зменшує поглинання забруднювачів рослинами; неорганічні форми зазвичай поглинаються рослинами легше, ніж органічні форми; природні та синтетичні комплексоутворювачі – наявність комплексоутворювачів, таких як етилендіамінтетраоцтова кислота (EDTA) і діетилентріамінпентаоцтова кислота (ДПТА), як правило, підвищує розчинність речовин, роблячи їх більш доступними для коренів і з більшою ймовірністю поглинання та накопичення в рослинах.

6. При відпрацюванні технології фіторемедіації ґрунтів від нафтопродуктів основна увага повинна приділятися підбору рослин, здатних спільно з симбіотичними мікроорганізмами трансформувати токсичну частину забруднень, переводячи їх у малорухливу, малоактивну форму. Однак при цьому слід враховувати, що ступінь схожості, швидкість росту та розвиток рослин залежить від концентрації нафтопродуктів у ґрунтах. Експериментальне дослідження проводилося з метою виявлення здатності *Helianthus annuus* L., *Medicago sativa* та ріпаку (*Brassica napus* L.) для видалення нафтопродуктів із ґрунтів. Основний механізм рекультивації за допомогою цих рослин заснований на вилученні забруднень (фітоекстракція з наступною транслокацією та накопиченням поллютантів у надземній частині рослини). Про це свідчить аналіз зібраних та оброблених даних. Всі три представники мають здатність накопичувати нафтопродукти у своїх тканинах (пагонах і кореневій системі) залежно від типу нафтопродукту та застосованої концентрації. Так найвищі концентрації мазуту були зафіксовані в кореневій системі та надземній частині рослин (стебло) ріпаку (*Brassica napus* L.) – 8,89 мг/кг і 9,69 мг/кг відповідно. Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок, що *Helianthus annuus* L., *Medicago sativa* та ріпак (*Brassica napus* L.) є толерантними видами рослин, щодо забруднення нафтопродуктами і можуть бути успішно використані для фіторемедіації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wang Q., Zhang S., Li Y., Klassen W. Potential Approaches to Improving Biodegradation of Hydrocarbons for Bioremediation of Crude Oil Pollution. *Journal of Environmental Protection*. 2011, N 2. P. 47-55.
2. Alzahrani A., Rajendran P. Petroleum Hydrocarbon and Living Organisms. *Hydrocarbon Pollution and its Effect on the Environment*, edited by Muharrem Ince, Olcay Ince, IntechOpen. 2019. P. 71 – 87
3. Borowik A., Wyszowska J., Kucharski M., Kucharski J. Implications of Soil Pollution with Diesel Oil and BP Petroleum with ACTIVE Technology for Soil Health. *International journal of environmental research and public health*. 2019, 16(14). P. 74 – 82.
4. Біологічні методи охорони навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: монографія / Шапорев В. П., Шестопапов О. В., Мамедова О. О., Бахарєва Г. Ю. та ін. Харків : НТУ «ХПІ». 2015. 216 с.
5. Oil pollution research and technology plan. Fiscal years 2022-2027. Interagency coordinating committee on oil pollution research (ICCOPR). December 2021. Washington, DC: The National Academies Press. 2021. 293 p.
6. Dubois A.N. Soil contamination: New research. Nova Science Publishers, New York, New York, U.S.A. 2008. 215 p.
7. Зеркалов Д. В., Ткачук К. Н., Ткачук К. К. Інженерна екологія: проблеми, моніторинг, управління : монографія. Київ : Основа, 2011. 580 с.
8. Johann S. Acute and mechanism-specific toxicity of oils and oil spill response actions. Adaption of relevant bioanalytical tools and evaluation of ecotoxicological effects. Aachen : „Wittlich“. 2020. 332 p.
9. Vogt C., Richnow H.H. Bioremediation via in situ microbial degradation of organic pollutants. *Adv Biochem Eng Biotechnol*. 2014. № 142. P. 123-46.
10. Xue J.L., Yu Y., Bai Y., Wang L.P., Wu Y.N. Marine oil-degrading microorganisms and biodegradation process of petroleum hydrocarbon in marine environments: a review. *Curr Microbiol*. 2015. № 71. P. 220-228.

11. Wang X. B., Chi C.Q., Nie Y., Tang Y.Q., Tan Y., Wu G. Degradation of petroleum hydrocarbons (C6–C40) and crude oil by a novel *Dietzia* strain. *Bioresour. Technol.* 2011. № 102. P. 7755 – 7761.
12. Iqbal M.Z. Khursheed S., Shafiq M. Effects of motor oil pollution on soil and seedling growth of *Par-kinsonia aculeata* L. In *Scientia Agriculturae*. 2016. № 13(3). P. 130 – 136
13. Крайнюков О., Мірошніченко І., Сябрук О., Гладкіх Є. Вплив нафтового забруднення на перебіг змін властивостей чорнозему та його фітотоксичність. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*. 2022. Вип. 57. С. 296 – 306.
14. Guarino C., Spada V., Sciarrillo R. Assessment of three approaches of bioremediation (Natural Attenuation, Landfarming and Bioaugmentation e Assisted Landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. In *Chemosphere*. 2017. № 170. P. 10 – 16.
15. Errington I., King C.K., Houlahan S., George S.C., Michie A., Hose G.C. The influence of vegetation and soil properties on springtail communities in a diesel-contaminated soil. In *Science of the Total Environment*. 2018. № 1. P. 1098 – 1104.
16. Tevvors J.T., Saier M.H. The Legacy Of Oil Spills. *Water, Air and Soil Pollution*. 2010. №. 211. P. 1 – 3.
17. Cruz J.M., Lopes P.M., Montagnolli N., Tamada I.S., Gsilva N.M., Bidoia E.D. Phytotoxicity of soil contaminated with petroleum derivatives and biodiesel. In *Ecotoxicology and Environmental Contamination*. 2013. №. 8(1). P. 49 – 54.
18. Jabbarov Z., Abdrakhmanov T., Pulatov A., Kovacik P., Pirmatov K. Change In The Parameters Of Soils Contaminated By Oil And Oil Products. *Agriculture (Polnohospodarstvo)*. 2019. №. 3. P. 88 – 98.
19. Onwurah I., Ogugua V., Onyike N., Ochonogor A., Otitoju O. Crude Oil Spills in the Environment, Effects and Some Innovative Clean-up

Biotechnologies. International Journal of Environmental Research. 2007. Vol. 1. №. 4. P. 307 – 320

20. Pritchard P.H., Costa C.F. EPA's Alaska oil spill bioremediation project, Environ. Sci. Technol. 1991. №. 25. P. 372 – 379.

21. Dosbergenov S. Effect of crude oil pollution on organic carbon and humus content in grey-brown soils in Mangyshlak, Pre-Caspian Sea Region: Effect of crude oil pollution on organic carbon and humus content in grey-brown soils in Mangyshlak, Pre-Caspian Sea Region. Journal of Arid Land. 2010. №2(2). P. 133 – 136

22. Буньо Л. В., Цвілинюк О. М., Микієвич І. М., Величко О. І., Терек О. І. Активність мікрофлори нафтозабрудненого ґрунту у ризосферній зоні рослин *Carex Hirta* L. Біологічні Студії / *Studia Biologica*. 2010. Том 4, №3. С. 55 – 62.

23. Akinwumi I., Diwa D., Obianigwe N. Effects of crude oil contamination on the index properties, strength and permeability of lateritic clay. International Journal of Applied Sciences and Engineering Research. 2014. № 3. P. 816 – 824.

24. Lehr J.H., Hyman M., SeEVERS W.J., Gass T. *Handbook of complex environmental remediation problems*. McGraw-Hill, New York, New York, U.S.A. 2002. 800 p.

25. Safety And Health Aspects Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Remediation Technologies. Department of the Army U.S. Army. Washington. 1999. 232 p.

26. Sellers K. Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, U.S.A. 1999. P. 218

27. Pavel L., Gavrilescu M. Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. Environmental Engineering and Management Journal. 2008. № 6. P. 815 – 834

28. Mambwe M., Kalebaila K., Johnson T. Remediation technologies for oil contaminated soil. Global Journal of Environmental Science and Management. 2021. № 7(3). P. 419 – 438

29. Wiedemeier T.H., Rifai H.S., Newell C.J., Wilson J.T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, New York, New York, U.S.A. 1999. 617 p.

30. Boettcher G. Nyer E.K. In situ bioremediation. In situ treatment technology, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A. 2001. P. 259 – 326.

31. Jordan F., Waugh W., Glenn E., Sam L., Thompson T., Thompson T.L. Natural bioremediation of a nitrate-contaminated soil-and-aquifer system in a desert environment. *Journal of Arid Environments*. 2008. № 72(5). P. 748 – 763.

32. Park D.K., Ko N.Y., Lee K.K. Optimal groundwater remediation design considering effects of natural attenuation processes: pumping strategy with enhanced-natural-attenuation. *Geosciences Journal*. 2007. № 11(4). P. 377 – 385.

33. Boutwell G.P., Hueckel T. Floors and bottom barriers: Indigenous. Assessment of barrier containment technologies – A comprehensive treatment for environmental remediation applications. Proc., International Containment Technology Workshop, Baltimore, Maryland, U.S.A., Rumer R.R. and Mitchell J.K., Editors. 1995. P. 141 – 184.

34. Cavalli N.J. Composite barrier slurry wall. Slurry walls: Design, construction, and quality control. Paul D.B., Davidson R.R. and Cavalli N.J., Editors. ASTM STP 1129, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A. 1993. P. 78 – 85.

35. Peterson M.E., Landis R.C. Artificially emplaced floors and bottom barriers. Assessment of barrier containment technologies – A comprehensive treatment for environmental remediation applications. Proc., International Containment Technology Workshop, Baltimore, Maryland, U.S.A., Rumer R.R. and Mitchell J.K., Editors. 1995. P. 185 – 208.

36. Conner J.R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand Reinhold, New York, New York, U.S.A. 1990. 692 p.

37. Dermatas D., Meng X.G. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering*

Geology. 2003. № 70 (3-4). P. 377 – 394.

38. Paria S., Yuet P.K. Solidificationstabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: A literature review. Environmental Reviews. 2006. № 14 (4). P. 217 – 255.

39. Nyer E.K. Limitations of pump and treat remediation methods. In situ treatment technology, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A.. 2001. P. 1-39.

40. Parker B.L., Chapman S.W., Guilbeault M.A. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following TCE sourcezone hydraulic isolation. Journal of Contaminant Hydrology. 2008. № 102 (1-2). P. 86 – 104.

41. Rivett M.O., Chapman S.W., Allen-King R.M., Feenstra S., Cherry J.A. Pump-and-treat remediation of chlorinated solvent contamination at a controlled field-experiment site. Environmental Science & Technology. 2006. № 40(21). P. 6770 – 6781.

42. Boulding J.R., Ginn J.S. Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: Assessment, prevention, and remediation, 2nd edition, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, U.S.A. 2004. 728 p.

43. Martel R., Gelinas P.J., Lefebvre R., Hebert A., Foy S., Saumure L., Roy A., Roy N. Laboratory and field soil washing experiments with surfactant solutions: NAPL recovery mechanisms. Emerging technologies in hazardous waste management Tedder D.W. and Pohland F.G., Editors, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, New York, U.S.A. 2000. P. 55 – 67.

44. Bass D.H., Hastings N.A. and Brown R.A. (2000). Performance of air sparging systems: a review of case studies. Journal of Hazardous Materials. № 72(2-3). P. 101 – 119.

45. Reddy K.R., Adams J.A. Cleanup of chemical spills using air sparging. The handbook of hazardous materials spills technology. M. Fingas, Editor, McGraw-Hill, New York, New York, U.S.A. 2002. Chapter 14.

46. Kim G.N., Jung Y.H., Lee J.J., Moon J.K., Jung C.H. Development of

electrokinetic-flushing technology for the remediation of contaminated soil around nuclear facilities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008. № 14(6). P. 732 – 738.

47. Yeung A.T. Electrokinetics for soil remediation. *Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development* 2008. Yeung A.T. and Lo I.M.C., Editors. Advanced Technovation Limited, Hong Kong. 2008. P. 16 – 25.

48. Sah J.G., Lin L.Y. Electrokinetic study on copper contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 2000. № 35(7). P. 1117 – 1139.

49. Lageman R., Clarke R.L., Pool W. Electroreclamation, a versatile soil remediation solution. *Engineering Geology*. 2005. № 77(3-4). P. 191 – 201.

50. Lee W.J., Shih S.I., Chang C.Y., Lai Y.C., Wang L.C., Chang-Chien G.P. Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. № 160(1). P. 220 – 227.

51. Renoldi F., Lietti L., Saponaro S., Bonomo L., Forzatti P. Thermal desorption of a PAH-contaminated soil: a case study. *Ecosystems and sustainable development IV*, Vols. 1 & 2. Tiezzi E., Brebbia C.A. and Uso J.L., Editors. WIT Press, Southampton, U.K. 2003. P. 1123 – 1132.

52. Wang Q., Zhang S., Li Y., Klassen W. Potential Approaches to Improving Biodegradation of Hydrocarbons for Bioremediation of Crude Oil Pollution. *Journal of Environmental Protection*, 2011, № 2, P. 47-55

53. Daghighi M, Tatangelo V, Franzetti A, Gandolfi I, Papacchini M, Careghini A, Sezenna E, Saponaro S, Bestetti G. Hydrocarbon degrading microbial communities in bench scale aerobic biobarriers for gasoline contaminated groundwater treatment. *Chemosphere* 2015, Vol 130. P. 34–39

54. Farkas M, Szoboszlay S, Benedek T, Revesz F, Veres PG, Kriszt B, Tancsics A. Enrichment of dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria from groundwater of the Siklos BTEX-contaminated site (Hungary). *Folia Microbiol.* 2017, Vol 62. P. 63–71

55. Hamamura N, Ward DM, Inskeep WP. Effects of petroleum mixture types on soil bacterial population dynamics associated with the biodegradation of hydrocarbons in soil environments. *FEMS Microbiol Ecol.* 2013, 85. P. 168–178
56. Keller AH, Kleinstuber S, Vogt C. Anaerobic benzene mineralization by nitrate-reducing and sulfate-reducing microbial consortia enriched from the same site: comparison of community composition and degradation characteristics. *Microbiol Ecol.* 2018, 75. P. 941–953
57. Margesin R, Labbe D, Schinner F, Greer CW, Whyte LG. Characterization of hydrocarbon-degrading microbial populations in contaminated and pristine alpine soils. *Appl Environ Microbiol.* 2003, 69. P. 3085–3092
58. Revesz F, Toth EM, Kriszt B, Boka K, Benedek T, Sarkany O, Nagy Z, Tancsics A. *Sphingobium aquiterrae* sp. nov., a toluene, meta- and paraxylene-degrading bacterium isolated from petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater. *Syst Evol Microbiol* 2018, 68. P. 2807–2812
59. Sunarso J. and Ismadji S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. № 161(1). P. 1 – 20.
60. Kovalick W.W. Review of characterization and remediation of technologies for NAPL's in groundwater. Methods and techniques for cleaning-up contaminated site. Annable M.D., Teodorescu M., Hlavinek P. and Diels L., Editors, Springer, Dordrecht, the Netherlands. 2008. P. 165 – 175.
61. Alguacil F.J., Alonso M., Lopez F., Lopez-Delgado A. Uphill permeation of Cr(VI) using Hostarex A327 as ionophore by membrane-solvent extraction processing. *Chemosphere.* 2008. № 72(4). P. 684 – 689.
62. Wen H., Bergendahl J.A., Thompson R.W. Removal of estrone from water by adsorption on zeolites with regeneration by direct UV photolysis. *Environmental Engineering Science.* 2009. № 26(2). P. 319 – 326.
63. Guo W., Gao D., Wang X. A study of kinetic modeling of the degradation of acid orange 7 by microwave induced oxidation process. *Environmental Engineering Science.* 2009. № 26(2). P. 327 – 332.

64. Christiansen C.M., Riis C., Christensen S.B., Broholm M.M., Christensen A.G., Klint K.E.S., Wood J.S.A., Bauer-Gottwein P., Bjerg P.L. Characterization and quantification of pneumatic fracturing effects at a clay till site. *Environmental Science & Technology*. 2008. № 42(2). P. 570 – 576.
65. МБВ. № 081/12-0116-03. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки нафтопродуктів гравіметричним методом. Київ : Міністерство охорони навколишнього середовища України. 2003. 13 с.
66. ДСТУ 150 10381-2:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб (ISO 10381-2:2002, IDT). Київ : Держспоживстандарт України. 2006. 30 с.
67. Carman E.P., Crossman T.L. *Phytoremediation. In situ treatment technology*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A. 2001. P. 391 – 435.
68. Claus D., Dietze H., Gerth A., Grosser W., Hebner A. Application of agronomic practice improves phytoextraction on a multipolluted site. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2007. № 15(4). P. 208 – 212.
69. Gao Y.Z., Ling W.T., Zhu L.Z., Zhao B.W., Zheng Q.S. Surfactant-enhanced phytoremediation of soils contaminated with hydrophobic organic contaminants: Potential and assessment. *Pedosphere*. 2007. № 17(4). P. 409 – 418.
70. Kvesitadze G., Khatisachvili G., Sadunishvili T., Ramsden J.J. *Biochemical mechanisms of detoxification in higher plants: Basis of phytoremediation*. Springer, Berlin, Germany. 2006. 256 p.
71. U.S. EPA (1998). *A citizen's guide to phytoremediation*. EPA 542-F-98-011, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. EPA, Washington, D.C., U.S.A.
72. Padmavathiamma P.K., Li L.Y. Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water Air and Soil Pollution*. (2007. № 184(1-4). P. 105 – 126.
73. Susarla S., Medina V.F., McCutcheon S.C. *Phytoremediation: An*

ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*. 2002. № 18(5). P. 647 – 658.

74. Shirdam R., Zand A.D., Bidhendi G.N., Mehrdadi N. Phytoremediation of hydrocarbon-contaminated soils with emphasis on the effect of petroleum hydrocarbons on the growth of plant species. *Phytoprotection*. 2008. № 89(1). P. 21 – 29.

75. Asada M., Parkpian P., Horiuchi S. Remediation technology for boron and fluoride contaminated sediments using green plants. *Contaminated sediments: Evaluation and remediation techniques*. Fukue M., Kita K., Ohtsubo M. and Chaney R., Editors. ASTM STP 1482, ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.A. 2006. P. 304 – 310.

76. Barbaferi M. Heavy metal chemical species in soil in relation to plant uptake for phytoremediation strategies. *Water-rock interaction*, Vols. 1 and 2. Cidu R., Editor. A.A. Balkema, Leiden, the Netherlands. 2001. P. 1039 – 1042.

77. Wolfe A.K. and Bjornstad D.J. Why would anyone object? An exploration of social aspects of phytoremediation acceptability. *Critical Reviews in Plant Sciences*. 2002. № 21(5). P. 429 – 438.

78. Willey N. Editor. *Phytoremediation: Methods and reviews*. Humana Press, Totowa, N.J., U.S.A. 2007. 478 p.

79. Shahsavari E., Adetutu E., Anderson P., Ball A. Tolerance of selected plant species to petrogenic hydrocarbons and effect of plant rhizosphere on the microbial removal of hydrocarbons in contaminated soil. *Water, air, and soil pollution*. 2013. Vol. 224, №4. P. 1494 – 1508.

80. НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях. Міністерство надзвичайних ситуацій України. 2012. 20 с.

81. ДНАОП 0.00-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. Київ : Міністерство Праці Та Соціальної Політики України. 2001. 77 с.

82. Концепція захисту населення і територій у разі загрози та

виникнення надзвичайних ситуацій. Веб-сайт. URL: https://ips.ligazakon.net/document/U284_99?an=33 (дата звернення: 06.11.2023)

83. Захист населення і територій від надзвичайних ситуацій. веб-сайт. URL: https://wiki.legalaid.gov.ua/index.php/Захист_населення_і_територій_від_надзвичайних_ситуацій (дата звернення: 06.11.2023)