

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ННІ холоду, кріотехнології та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського

Кафедра екології, води та природоохоронних технологій.

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища



КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему **Дослідження технологій біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами**

Здобувача Діденка К.М.

2 курсу ТЗС-467 групи

Керівник доцент Гаркович О.Л.

Кваліфікаційна робота допускається до захисту

Рішення кафедри від _____ 2024 р., протокол № _____

Завідувач кафедри ЕВтаПТ _____ **Олексій ГАРКОВИЧ**

Одеса - 2024 рік

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ННІ холоду, кріотехнології та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського
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**

“ _____ ” _____ 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Діденка Кирила Миколайовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Дослідження технологій біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами»

Затверджена наказом ОНТУ від “28” 03 2024 року, наказ № 139-03

2. Термін здачі здобувачем закінченої роботи 29.11.24.

3. Вихідні дані до роботи методи та технології біоремедіації ґрунтів від важких металів; матеріали переддипломної практики: застосування технологій фіторемедіації для очищення ґрунтів, контамінованих важкими металами

4. Перелік питань, які потрібно розробити схарактеризувати важкі метали як джерело забруднення довкілля; здійснити порівняльний аналіз існуючим технологіям ремедіації забруднених ґрунтів; обґрунтувати можливість застосування фітоекстрації для очищення ґрунтів від важких металів; експериментально перевірити ефективність фітоекстрації для очищення ґрунтів від важких металів

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. Забруднення ґрунтів важкими металами, ризику та доступні стратегії біоремедіації	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	02.09	30.09
2. Матеріали та методи дослідження	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	30.09	16.10
3. Теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка процесу біоремедіації ґрунтів	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	16.10	18.11
4. Охорона праці та ЦЗ	Гаркович О.Л., к.б.н, доц.	18.11	26.11

7. Дата видачі завдання 02.09.2024 р.

Керівник Олексій ГАРКОВИЧ

Завдання прийняв до виконання Кирил ДІДЕНКО

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів випускного проекту (роботи)	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Забруднення ґрунтів важкими металами, ризику та доступні стратегії біоремедіації	30.09.24	
2	Матеріали та методи дослідження	16.10.24	
3	Теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка процесу біоремедіації ґрунтів	18.11.24	
4	Охорона праці та ЦЗ	26.11.24	
5	Оформлення результатів виконаної роботи	29.11.24	

Здобувач вищої освіти Кирил ДІДЕНКО

Керівник роботи Олексій ГАРКОВИЧ

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 вищої освіти Кирил ДІДЕНКО

АНОТАЦІЯ

Випускна кваліфікаційна робота магістра: сторінок – 80, рис. – 5 табл. – 10, формули – 16, література – 76.

Перелік ключових слів: технології біоремедіації ґрунтів, біоремедіація, фітоестракція, важкі метали.

Тема: Дослідження технологій біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами.

Об'єкт досліджень: важкі метали в ґрунті.

Предмет досліджень: ефективність технологій біоремедіації ґрунтів забруднених важкими металами.

Метою роботи є дослідження технологій біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами.

Кваліфікаційна робота магістра складається з таких розділів:

Розділ 1. У 1 розділі висвітлено проблеми джерел важких металів у ґрунтах, наведено основний хімічний склад ґрунту та потенційні ризики важких металів, схарактеризовано технології біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами.

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

Розділ 3. Наведені особливості накопичення важких металів в ґрунті; Теоретично обґрунтовано та експериментально перевірено ефективність і можливість застосування технології фітоекстракції важких металів з ґрунту.

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.....	6
РОЗДІЛ 1. ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ, РИЗИКИ ТА ДОСТУПНІ СТРАТЕГІЇ БІОРЕМЕДІАЦІЇ.....	8
1.1. Джерела важких металів у ґрунтах.....	8
1.2. Основний хімічний склад ґрунту та потенційні ризики важких металів.....	14
1.3. Рекультивація ґрунтів, забруднених важкими металами.....	23
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	42
2.1. Загальна методика експериментальних досліджень.....	42
2.2. Методи підготовки зразків ґрунту, визначення його фізико-хімічних показників та форм знаходження важких металів.....	43
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ПРОЦЕСУ БІОРЕМЕДІАЦІЇ ҐРУНТІВ.....	47
3.1. Особливості накопичення важких металів в ґрунті.....	47
3.2. Теоретичне обґрунтування технології фіторемедіації ВМ в ґрунті.....	50
3.3. Експериментальна перевірка можливості застосування технології фітоекстракції для ґрунтів забруднених важкими металами.....	54
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	64
РОЗДІЛ 5. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ.....	68
ВИСНОВКИ.....	70
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	73

ВСТУП

Забруднення важкими металами є значною екологічною проблемою та негативно впливає на здоров'я людини та сільське господарство. Площі ґрунтів, забруднених важкими металами, зросли протягом останнього століття через видобуток корисних копалин, металургію, виробництво, урбанізацію, інтенсивне використання осаду стічних вод, компосту, відходів гірничої промисловості, хімічних добрив і промислового розвитку без контролю відходів.

У наш час важкі метали становлять серйозну екологічну проблему, спричинену як їхньою токсичністю, так і накопиченням. Ці елементи можуть вимиватися в поверхневі або ґрунтові води, поглинатися рослинами, вивільнятися у вигляді газів в атмосферу або напівпостійно зв'язуватися такими компонентами ґрунту, як глина чи органічні речовини. Тому необхідно знайти ефективні способи зниження кількості цих металів в ґрунті.

Метою роботи є дослідження технологій біоремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами.

Для досягнення поставленої мети визначено ряд **завдань**:

- схарактеризувати забруднення ґрунтів важкими металами, дослідити доступні стратегії біоремедіації;
- схарактеризувати залежність між сновними характеристиками хімічного складу ґрунту та потенційними ризиками впливу важких металів;
- теоретично обґрунтувати та експериментально перевірити процес ремедіації ґрунтів за використання технології фітоекстракції.

Об'єкт досліджень: важкі метали в ґрунті.

Предмет досліджень: ефективність технологій біоремедіації ґрунтів забруднених важкими металами.

Методи дослідження: спеціальні аналітичні, хімічні, фізико-хімічні методи досліджень.

Одержані результати обробляли статистично методом параметричного аналізу (розрахунок t-критерію Стьюдента при порівнянні середніх величин) за допомогою програми Microsoft Office Excel.

РОЗДІЛ 1

ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ, РИЗИКИ ТА ДОСТУПНІ СТРАТЕГІЇ БІОРЕМЕДІАЦІЇ

1.1 Джерела важких металів у ґрунтах

Ґрунти можуть бути забруднені важкими металами і металоїдами через викиди промислових зон, шахтних хвостів, утилізації відходів з високим вмістом металів, бензину та фарб, внесення в землю добрив, тваринного гною, осаду стічних вод, пестицидів, зрошення стічних вод, залишків спалювання вугілля, розливів нафтохімікатів та атмосферних транслокацій [1, 2, 3]. Важкі метали – це неорганічні елементи: свинець (Pb), хром (Cr), миш'як (As), цинк (Zn), кадмій (Cd), мідь (Cu), ртуть (Hg) і нікель (Ni) [1, 4]. Ґрунти є основним поглиначем важких металів, що потрапляють у навколишнє середовище внаслідок вищезгаданої антропогенної діяльності, і на відміну від органічних забруднень, які окислюються до оксиду вуглецю (IV) під впливом мікроорганізмів, більшість металів не піддаються мікробному чи хімічному розкладанню [5], а їх сумарна концентрація в ґрунтах зберігається тривалий час після внесення [1, 6]. Однак можливі зміни в їх хімічних формах (видоутворення) і біодоступності. Присутність важких металів небезпеку для людини та екосистеми через:

- пряме потрапляння всередину або контакт із забрудненим ґрунтом, харчовий ланцюг (ґрунт-рослина-людина або ґрунт-рослина-тварина),
- споживання забрудненої ґрунтової води,
- харчових продуктів
- фітотоксичність, зменшення придатності землі для сільськогосподарського виробництва [8, 9].

Для адекватного захисту і відновлення ґрунтових екосистем, забруднених важкими металами, потрібно знати їх характеристики та методи ремедіації. Сучасне законодавство щодо охорони навколишнього середовища та громадського здоров'я, як на національному, так і на міжнародному рівнях, базується на даних, які характеризують хімічні властивості екологічних явищ,

особливо тих, які присутні в нашому харчовому ланцюзі. У той час як характеристика ґрунту дає уявлення про види та біодоступність важких металів, спроба рекультивації ґрунтів, забруднених важкими металами, потребуватиме знання джерела забруднення, основної хімії та наслідків (ризиків) для навколишнього середовища та здоров'я цих важких металів [1 – 9].

Оцінка ризику є ефективним науковим інструментом, який дає змогу управляти такими забрудненими ділянками економічно ефективним способом, зберігаючи при цьому здоров'я населення та екосистем [10].

Методи іммобілізації, промивання ґрунту та фіторе mediaції часто зазначаються серед найкращих продемонстрованих доступних технологій для рекультивації місць, забруднених важкими металами [1, 4]. Незважаючи на економічність і екологічність, польове застосування цих технологій було зареєстровано лише в деяких країнах. У більшості країн, ці технології ще не стали комерційно доступними, можливо, через недостатню обізнаність про їхні властиві переваги та принципи роботи. З підвищенням обізнаності урядів і громадськості про наслідки забруднених ґрунтів для здоров'я людей і тварин зростає інтерес серед наукового співтовариства до розробки технологій для відновлення забруднених територій [4, 10]. У країнах з великою щільністю населення та дефіцитом коштів для відновлення навколишнього середовища потрібні недорогі та екологічно стійкі варіанти відновлення забруднених земель, щоб зменшити пов'язані з цим ризики, зробити земельні ресурси доступними для сільськогосподарського виробництва, підвищити продовольчу безпеку та масштабувати проблеми землеволодіння.

Важкі метали природним шляхом утворюються у ґрунтового середовищі внаслідок педогенетичних процесів вивітрювання вихідних матеріалів на рівнях і розглядаються як фонові ($<1000 \text{ мг/кг}^{-1}$) і рідко токсичні. Через порушення та прискорення природного геохімічного циклу металів людиною більшість ґрунтів сільських і міських середовищ можуть накопичувати один або більше важких металів вище визначених фонових значень, достатньо високих, щоб спричинити ризик для здоров'я людини, рослин, тварин, екосистеми чи інші

середовища [4, 11].

Важкі метали, по суті, стають забруднювачами ґрунтового середовища, тому що:

- темпи їх утворення через штучні цикли є швидшими порівняно з природними;
- вони переносяться з шахт у випадкові місця навколишнього середовища, де збільшується потенціал їх прямого впливу;
- концентрації металів у викинутих речовинах вищі порівняно з концентраціями в середовищі, куди їх викинули;
- хімічна форма (вид), у якій знаходиться метал в системі навколишнього середовища, може зробити його більш біодоступним [11].

Антропогенні викиди в атмосферу для деяких важких металів на один-три порядки перевищують природні потоки. Важкі метали в ґрунті з антропогенних джерел, як правило, більш мобільні (біодоступні), ніж педогенні або літогенні [12, 13].

Більше інформації про джерела потрапляння ВМ в навколишнє середовище можна побачити на (рис.1).

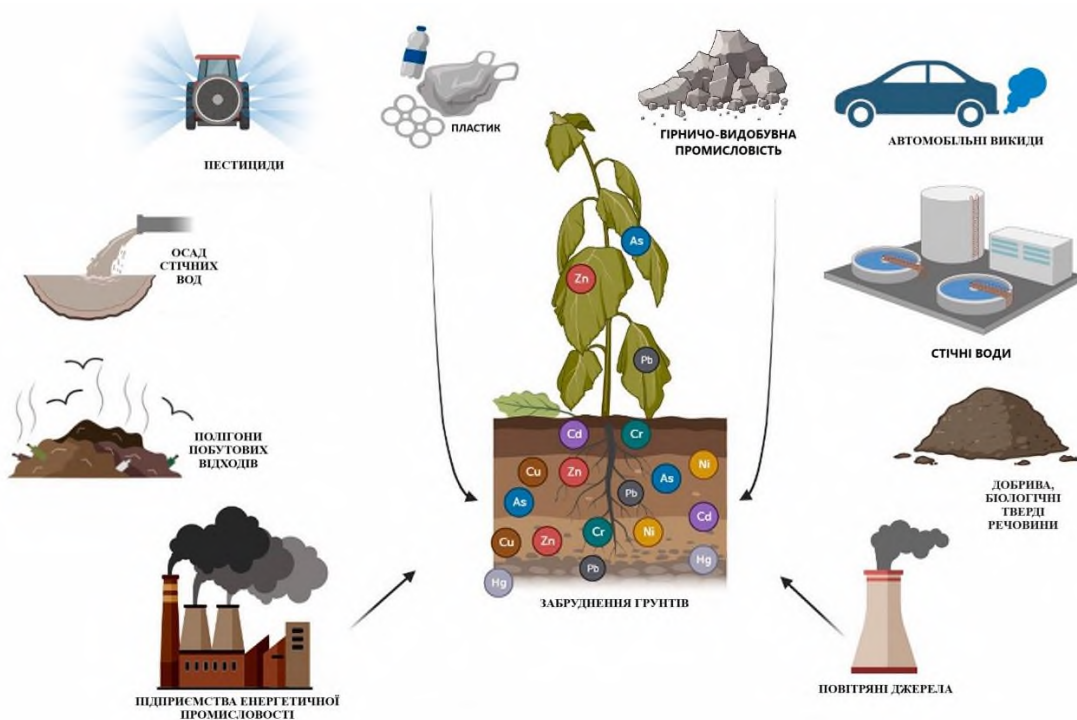


Рис. 1 – Джерела забруднення навколишнього середовища важкими металами

На рисунку 1 можна побачити розподіл джерел забруднення важкими металами природного навколишнього середовища. У процесі використання різних предметів та продуктів вдома, також є ризик забруднення середовища важкими металами наприклад через неналежну експлуатацію/утилізацію побутових відходів. Іншими джерелами забруднення є автомобілі, так як при використанні палива також в атмосферу надходить деякий процент важких металів. Використання механізмів та технічних засобів на сільськогосподарських угіддях на фермах чи полях, також одна з причин можливості забруднення. І найбільшу небезпеку все ж таки представляють підприємства (заводи) та інша техногенна діяльність задля виробництва предметів побуту людини (меблів, машин, та ін.) та будівництва. У разі підприємств неминучим є забруднення повітря, водою та як наслідок і ґрунту відходами чи побічними продуктами, які в своїй складовій можуть мати важкі метали.

Основними джерелами важких металів у ґрунтах є:

Добрива. Історично сільське господарство було першим значним впливом людини на ґрунт. Для росту та завершення життєвого циклу рослини повинні отримувати не лише макроелементи (N, P, K, S, Ca та Mg), але й необхідні мікроелементи. Деякі ґрунти мають дефіцит важких металів (таких як Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni та Zn), які необхідні для здорового росту рослин. Зернові час від часу обробляють міддю, а марганець вносять під зернові та коренеплодні культури. Велика кількість добрив регулярно додається до ґрунту в системах інтенсивного землеробства, щоб забезпечити достатню кількість азоту, фосфору та калію для росту культур. Речовини, що використовуються для внесення цих елементів, містять слідові кількості важких металів (наприклад, Cd і Pb) як домішки, які після тривалого внесення добрив можуть значно збільшити їх вміст у ґрунті. Метали, такі як Cd і Pb, не володіють фізіологічною активністю, проте за застосування деяких фосфорних добрив виробник ненавмисно додає Cd та інші потенційно токсичні елементи в ґрунт, включаючи F, Hg і Pb [14, 15].

Пестициди. Кілька поширених пестицидів, які досить широко

використовувалися в сільському господарстві та садівництві в минулому, містили значні концентрації металів. Близько 10% хімічних речовин, дозволених для використання як інсектициди та фунгіциди, базувалися на сполуках, які містять Cu, Hg, Mn, Pb або Zn. Прикладами таких пестицидів є мідьвмісні фунгіцидні спреї, такі як Бордоська суміш (мідний купорос) і оксихлорид міді. Арсенат свинцю протягом багатьох років використовувався у фруктових садах для боротьби з деякими паразитичними комахами. Сполуки, що містять миш'як, також широко використовувалися для боротьби з кліщами великої рогатої худоби та шкідниками рослин, і нині у світі є багато місць де концентрація цих елементів у ґрунті значно перевищує фонову концентрацію. Таке забруднення потенційно може спричинити проблеми, особливо якщо ділянки перенапряляються під використання для інших сільськогосподарських чи несільськогосподарських цілей. Порівняно з добривами, використання таких матеріалів було більш локалізованим, обмежуючись окремими ділянками чи культурами [8].

Біологічні речовини та гній. Застосування численних твердих біологічних речовин (наприклад, гною худоби, компосту та муніципальних стічних вод) ненавмисно призводить до накопичення важких металів, таких як As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Mo, Zn, Tl, Sb в ґрунті. Певні відходи тваринництва, такі як гній птиці, великої рогатої худоби та свиней, що утворюються в сільському господарстві, зазвичай застосовуються для посівів і пасовищ у вигляді твердих речовин або гною. Хоча більшість гною вважаються цінними добривами, у свинарстві та птахівництві Cu та Zn, що додаються до раціону як стимулятори росту, і As, що міститься в продуктах для здоров'я птиці, також можуть потенційно спричинити забруднення ґрунту металами. Гній, отриманий від тварин на такому харчуванні, містить високі концентрації As, Cu та Zn і, якщо його багаторазово застосовувати на обмежених ділянках землі, може призвести до значного накопичення цих металів у ґрунті [16].

Біологічні тверді речовини (осад стічних вод) – це переважно органічні тверді продукти, що утворюються в процесі очищення стічних вод, які можна з

користю переробити. Застосування твердих біологічних матеріалів є загальноприйнятою практикою в багатьох країнах, які дозволяють повторне використання твердих біологічних матеріалів. За підрахунками у Європейському співтоваристві понад 30% осаду стічних вод використовується як добриво в сільському господарстві. Існує також значний інтерес для компостування біотвердих речовин з іншими органічними матеріалами, такими як тирса, солома або садові відходи. Якщо ця тенденція зберігається і наслідки для забруднення ґрунтів металами. Важкі метали, які найчастіше зустрічаються в біотвердих речовинах, це Pb, Ni, Cd, Cr, Cu та Zn, і концентрації металів визначаються характером та інтенсивністю промислової діяльності, а також типом процесу, який використовується під час обробки біотвердих речовин. За певних умов метали, додані до ґрунту під час застосування біотвердих речовин, можуть вимиватися вниз через профіль ґрунту та потенційно можуть забруднювати ґрунтові води [17, 18].

Стічні води. Застосування муніципальних і промислових стічних вод і пов'язаних з ними стоків на землі існує 400 років і зараз є звичайною практикою в багатьох частинах світу [18]. За оцінками, у всьому світі 20 мільйонів гектарів орних земель зрошуються стічними водами. У деяких азіатських і африканських містах сільське господарство, засноване на зрошенні стічними водами, становить 50 відсотків постачання овочів у міські райони. Фермерів, як правило, не турбують екологічні вигоди чи небезпеки, і вони насамперед зацікавлені в максимізації своїх врожаїв і прибутків. Хоча концентрація металів у стічних водах зазвичай відносно низька, тривале зрошення землі таким чином може зрештою призвести до накопичення важких металів у ґрунті [4].

Процеси видобутку, фрезерування металів та промислові відходи. Видобуток і переробка металевих руд у поєднанні з промисловістю залишили багатьом країнам у спадок широке поширення металевих забруднень у ґрунті. Під час видобутку хвости (важчі та більші частинки, що осідають на дні флотаційної камери під час видобутку) безпосередньо скидаються в природні западини, включаючи водно-болотні угіддя. Широкий видобуток і виплавка Pb

і Zn з руди призвели до забруднення ґрунту, що становить загрозу для здоров'я людини та навколишнього середовища. Інші матеріали утворюються в різних галузях промисловості, таких як текстильна, дубильна, нафтохімічна і дуже різноманітні за складом [19].

Повітряні джерела. Метали, що переносяться повітрям, включають викиди повітря, газів або пари з труб або каналів, а також неконтрольовані викиди, такі як пил зі складських приміщень або відходів. Метали з повітряних джерел зазвичай вивільняються у вигляді частинок, що містяться в потоці газу. Деякі метали, такі як As, Cd і Pb, також можуть випаровуватися під час високотемпературної обробки. Ці метали перетворюватимуться на оксиди та конденсуватимуться у вигляді дрібних частинок. Викид труби можуть бути розподілені на великій території природними потоками повітря, доки механізми сухого та/або вологого опадів не видалять їх із потоку газу. Загалом концентрації забруднюючих речовин нижчі у неконтрольованих викидах порівняно з викидами з труби. Тип і концентрація металів, що викидаються з обох типів джерел, залежатимуть від конкретних умов на місці. Усі тверді частинки в димі від пожеж та в інших викидах із фабричних труб зрештою осідають на суші чи морі; більшість видів викопного палива містять деякі важкі метали, і, отже, це форма забруднення, яка продовжується у великих масштабах з початку промислової революції. Наприклад, дуже високі концентрації Cd, Pb і Zn були виявлені в рослинах і ґрунтах, прилеглих до металургійних заводів. Zn і Cd також можуть потрапляти у прилеглий до автомагістралей ґрунт, джерелами яких є шини та мастила [20].

1.2. Основний хімічний склад ґрунту та потенційні ризики важких металів

Найбільш поширені важкі метали, знайдені на забруднених ділянках, у порядку кількості: Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu та Hg [20]. Ці метали важливі, оскільки вони здатні зменшувати врожайність через ризик біоаккумуляції та біозбільшення в харчовому ланцюзі. Існує також ризик забруднення

поверхневих і ґрунтових вод. Знання основного хімічного складу, впливу цих важких металів на навколишнє середовище та пов'язаних із ними впливів на здоров'я є необхідним для розуміння їх видоутворення, біодоступності та можливостей ремедіації. Доля та транспортування важкого металу в ґрунті значною мірою залежить від хімічної форми та виду металу. Потрапляючи в ґрунт, важкі метали адсорбуються за допомогою початкових швидких реакцій (хвилини, години), потім повільних реакцій адсорбції (дні, роки) і, перерозподіляються в різні хімічні форми з різною біодоступністю, рухливістю та токсичністю [1, 4, 11]. Вважається, що цей розподіл контролюється реакціями важких металів у ґрунтах, такими як:

- осадження та розчинення мінералів,
- іонний обмін, адсорбція та десорбція,
- комплексоутворення у воді,
- біологічна іммобілізація та фізична мобілізація
- поглинання рослинами [4].

Свинець. Свинець – метал IV групи 6 періоду періодичної системи, природний блакитно-сірий метал, який зазвичай зустрічається як мінерал у поєднанні з іншими елементами, такими як сірка (тобто PbS , $PbSO_4$), або кисень ($PbCO_3$), концентрація коливається від 10 до 30 $mg\ kg^{-1}$ в земній корі [4]. Типова середня концентрація Pb для поверхневих ґрунтів у всьому світі в середньому становить 32 mg/kg^{-1} і коливається від 10 до 67 $mg\ kg^{-1}$ [4]. У промисловому виробництві металів свинець посідає п'яте місце після Fe , Cu , Al і Zn . Близько половини використаного Pb йде на виготовлення Pb акумуляторів. Інші види використання включають припої, підшипники, кришки кабелів, боєприпаси, сантехніку, пігменти та ущільнення. Метали, які зазвичай легують Pb , це сурма (в акумуляторних батареях), кальцій (Ca) і олово (Sn) (у необслуговуваних акумуляторних батареях), срібло (Ag) (для припою та анодів), стронцій (Sr) і Sn (як аноди в процесах електровидобутку), телур (Te) (труби та листи в хімічних установках і ядерному захисті), Sn (припої) і сурма (Sb) і Sn (підшипники ковзання, друк і виливки з високою деталізацією) [21].

Іонний свинець, Pb(II), оксиди та гідроксиди свинцю та оксианіонів комплекси свинцю є загальними формами Pb, які потрапляють у ґрунт, ґрунтові та поверхневі води. Найбільш стійкими формами свинцю є Pb(II) і свинцеві гідроксикомплекси. П्लюмбум (II) є найбільш поширеною та реакційноздатною формою Pb, утворюючи одноядерні та поліядерні оксиди та гідроксиди. Переважними нерозчинними сполуками свинцю є фосфати свинцю, карбонати свинцю (утворюються при рН вище 6) і (гідр)оксиди свинцю. Сульфід свинцю (PbS) є найбільш стабільною твердою формою в ґрунтовій матриці та утворюється у відновних умовах, коли присутні підвищені концентрації сульфідів. В анаеробних умовах внаслідок мікробного алкілювання може утворюватися летючий свинець (тетраметилсвинець) [21].

Сполуки свинцю (II) є переважно іонними (наприклад, Pb^{2+}), тоді як сполуки Pb(IV) мають тенденцію бути ковалентними (наприклад, тетраетилсвинець, $Pb(C_2H_5)_4$). Деякі сполуки Pb (IV), наприклад PbO_2 , є сильними окислювачами. Свинець утворює кілька основних солей, таких як $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, який колись був найпоширенішим пігментом білої фарби та джерелом значного хронічного отруєння свинцем у дітей, які їли відлущену білу фарбу. Багато сполук Pb(II) і деякі сполуки Pb(IV) є корисними. Двома найпоширенішими з них є діоксид свинцю та сульфат свинцю, які є учасниками оборотної реакції, що відбувається під час заряджання та розряджання свинцевої акумуляторної батареї [21]. На додаток до неорганічних сполук свинцю існує ряд свинецьорганічних сполук, таких як тетраетилсвинець.

Токсичність і вплив свинецьорганічних сполук на навколишнє середовище заслуговують на особливу увагу через те, що тетраетилсвинець раніше широко використовувався і розповсюджувався як добавка до бензину. Хоча було синтезовано більше 1000 оловоорганічних сполук, комерційне та токсикологічне значення в основному обмежені алкіл (метил і етил) сполуками свинцю та їх солями (наприклад, диметилдіетилсвинець, триметилсвинець хлорид і діетилсвинець дихлорид) [21].

Вдихання та проковтування є двома шляхами впливу, і ефекти від обох

однакові. Рв накопичується в органах тіла (тобто в мозку), що може призвести до отруєння (плюмбізму) або навіть смерті.

Шлунково-кишковий тракт, нирки і центральна нервова система також страждають від наявності свинцю. Діти, які зазнали впливу свинцю, піддаються ризику порушення розвитку, зниження рівня інтелекту, скорочення концентрації уваги, гіперактивності та погіршення розумового розвитку, причому діти віком до шести років мають більший ризик. При контакті зі свинцем у дорослих зазвичай спостерігаються зниження часу реакції, втрата пам'яті, нудота, безсоння, анорексія та слабкість суглобів. Свинець може завдати серйозної шкоди мозку, нервовій системі, еритроцитам і ниркам [21]. Вплив свинцю може призвести до широкого діапазону біологічних ефектів залежно від рівня та тривалості впливу. Свинець є особливо небезпечною хімічною речовиною, оскільки він може накопичуватися в окремих організмах, а також у всіх харчових ланцюгах.

Найсерйознішим джерелом впливу ґрунтового свинцю є пряме проковтування або пил. Загалом, рослини не поглинають і не накопичують свинець. Дослідження показали, що свинець важко накопичується в плодоносних частинах овочевих і фруктових культур (наприклад, кукурудзи, квасолі, кабачків, помідорів, полуниці та яблук). Більш високі концентрації частіше зустрічаються в листових овочах (наприклад, салаті) і на поверхні коренеплодів (наприклад, моркви). Оскільки рослини не поглинають велику кількість ґрунтового свинцю, рівень свинцю в ґрунті, який вважається безпечним для рослин, буде набагато вищим, ніж рівень свинцю в ґрунті, де поїдання ґрунту викликає занепокоєння. Загалом вважається безпечним використання садових продуктів, вирощених на ґрунтах із загальним вмістом свинцю менше 300 частин на мільйон. Ризик отруєння свинцем через харчовий ланцюг зростає, коли рівень свинцю в ґрунті підвищується вище цієї концентрації. Навіть при рівнях у ґрунті вище 300 частин на мільйон найбільший ризик пов'язаний із забрудненим свинцем ґрунтом або відкладенням пилу на рослинах, а не від поглинання свинцю рослиною [21].

Хром. Це один із найменш поширених елементів і не зустрічається в природі в елементарній формі, а лише у сполуках. Хром видобувають як первинний рудний продукт у вигляді мінералу хроміту FeCr_2O_4 . Основні джерела забруднення хромом включають викиди з процесів гальваніки та утилізацію відходів, що містять хром [1, 2]. Хром (VI) є формою Cr, яка зазвичай зустрічається на забруднених ділянках. Хром також може мати ступінь окислення +III, залежно від рН і окисно-відновних умов. Хром (VI) є домінуючою формою Cr у неглибоких водоносних горизонтах, де існують аеробні умови. Хром(VI) може бути відновлений до Cr(III) органічною речовиною ґрунту, S^{2-} і Fe^{2+} іони в анаеробних умовах часто зустрічаються в більш глибоких ґрунтових водах. Види Cr(VI) включають хромат і дихромат, які легко випадають в осад у присутності катіонів металу (особливо Ba^{2+} , Pb^{2+} , і Ag^+). Хромат і дихромат також адсорбуються на поверхні ґрунту, особливо коли є багато оксидів заліза та алюмінію. Хром (III) є домінуючою формою Cr при низькому рН (<4), утворює розчинні комплекси з NH_3 , OH^- , Cl^- , F^- , CN^- , SO_4^{2-} , і розчинні органічні ліганди [4].

Хром (VI) є більш токсичною формою хрому також більш мобільний. рухливість хрому (III) знижується внаслідок адсорбції на глинах і оксидних мінералах нижче рН 5 і низької розчинності вище рН 5 через утворення $\text{Cr}(\text{OH})_3$. рухливість хрому залежить від сорбційних характеристик ґрунту, включаючи вміст глини, вміст оксиду заліза та кількість присутньої органічної речовини. хром може транспортуватися поверхневими стоками до поверхневих вод у розчиненій або осадженій формі. розчинні та неадсорбовані комплекси хрому можуть вимиватися з ґрунту в ґрунтові води. вимивання cr(vi) збільшується зі збільшенням рН ґрунту. більшість хрому, що потрапляє в природні води, зв'язана з частинками, і в кінцевому підсумку відкладається в осад [4].

Миш'як. Миш'як – це металоїд групи va та періоду 4 періодичної таблиці, який зустрічається в широкому спектрі мінералів, головним чином у вигляді As_2O_3 , і може бути відновлений при переробці руд, що містять переважно Cu, Pb, Zn, Ag і Au. Він також присутній в золі від спалювання вугілля. В аеробних

середовищах As(V) є домінуючим, зазвичай у форма арсенату (AsO_3^{4-}). Арсенат і інші аніонні форми миш'яку поводяться як хелати і можуть випадати в осад, коли присутні катіони металів [1]. арсенатні комплекси металів стабільні лише за певних умов. Миш'як (V) також може співосаджуватися з оксигідроксидами заліза або адсорбуватися на них у кислих і помірно відновних умовах.

Співпреципітати є нерухомими за цих умов, але рухливість миш'яку зростає зі збільшенням рН [8]. у відновних умовах домінує As(III), який існує у вигляді арсеніту. арсеніт може адсорбуватися або співосаджуватися з металами сульфідів і має високу спорідненість до інших сполук сірки. елементарний миш'як і арсин AsH_3 , може бути присутнім за екстремальних відновних умов. Біотрансформація (через метилювання) миш'яку створює метильовані похідні арсину, такі як диметиларсин і триметиларсин. Види миш'яку також включають металоорганічні форми, такі як метиларсинова кислота і диметиларсинова кислота. Багато сполук As адсорбуються на ґрунтах і тому переносяться лише на короткі відстані у ґрунтових і поверхневих водах. Миш'як пов'язаний з пошкодженням шкіри, підвищеним ризиком онкологій та проблемами з кровоносною системою [20].

Цинк. Цинк – це перехідний метал, у природі міститься в ґрунті (близько 70 мг/кг^{-1} в гірських породах) [4], але концентрації Zn можуть змінюватися внаслідок антропогенної діяльності. Більшість Zn потрапляє у ґрунт в результаті промислової діяльності, наприклад, видобутку корисних копалин, вугілля, спалювання відходів і обробки сталі. Багато харчових продуктів містять певні концентрації Zn. Питна вода також містить певну кількість Zn, яка може бути більшою, якщо вона зберігається в металевих резервуарах. Промислові джерела або сміттєзвалища з токсичними відходами можуть призвести до того, що концентрація Zn у питній воді досягне рівня, який може спричинити проблеми зі здоров'ям. Цинк є мікроелементом, необхідним для здоров'я людини. Дефіцит цинку може спричинити вроджені дефекти. виробництво Zn у світі все ще зростає, що означає, що все більше Zn потрапляє в навколишнє середовище.

Вода забруднюється Zn через наявність великих кількостей у стічних

водах промислових підприємств. Наслідком цього є те, що забруднений Zn мул постійно осідає річками на їхніх берегах. Цинк також може підвищувати кислотність води. Деякі риби можуть накопичувати Zn у своєму тілі, коли живуть у забруднених Zn водоймах. Коли Zn потрапляє в організми цих риб, він здатний збільшуватися у харчових ланцюгах. Рослини поглинають Zn, з яким їх системи не можуть впоратися через накопичення Zn у ґрунті. Нарешті, Zn може уповільнювати і навіть припиняти біохімічні цикли у ґрунтах, оскільки він негативно впливає на активність мікроорганізмів і дощових черв'яків, таким чином сповільнюючи розпад органічної речовини [3, 4].

Кадмій. Кадмій разом з Hg і Pb утворюють трійку отруйних важких металів, що не мають жодної істотної біологічної функції. У сполуках Cd зустрічається у вигляді двовалентного іона Cd(II). Кадмій знаходиться безпосередньо під Zn у періодичній таблиці та має хімічну подібність до Zn, важливого мікроелемента для рослин і тварин. Це може частково пояснити токсичність Cd; Оскільки Zn є незамінним мікроелементом, його заміна на Cd може призвести до порушення метаболічних процесів [22].

Найбільше кадмій використовується в нікель-кадмієвих батареях, перезаряджуваних або вторинних джерелах живлення, що демонструють високу продуктивність, тривалий термін служби, низькі витрати на обслуговування та високу толерантність до фізичних та електричних навантажень. Кадмієві покриття забезпечують гарну корозійну стійкість до суден та інших транспортних засобів, особливо в середовищах із високим навантаженням, таких як морські та аерокосмічні. Кадмій також використовується як пігменти, стабілізатори для полівінілхлориду (ПВХ), у сплавах і електронних сполуках. Кадмій може бути як домішка в кількох продуктах, включаючи фосфорні добрива, мийні засоби та продукти переробки нафти. Крім того, кислотні дощі та викликане ними підкислення ґрунтів і поверхневих вод підвищують геохімічну рухливість Cd, і в результаті його концентрації в поверхневих водах мають тенденцію до збільшення, коли рН озерної води знижується [22]. Кадмій утворюється як неминучий побічний

продукт рафінування цинку та інколи свинцю.

Застосування сільськогосподарських ресурсів, таких як добрива, пестициди та тверді біологічні речовини (осад стічних вод), утилізація промислових відходів або осадження забруднювачів атмосфери збільшує загальну концентрацію Cd у ґрунтах та біодоступність цей Cd визначає, чи відбувається поглинання рослинним Cd значною мірою. Кадмій дуже біостійкий, але має незначні токсикологічні властивості, і після поглинання організмом залишається в ньому протягом багатьох років.

З 1970-х років існує постійний інтерес до можливого впливу кадмію на людей через їх харчовий ланцюг, наприклад, через споживання певних видів молюсків або овочів. Занепокоєння щодо цього останнього шляху (сільськогосподарські культури) призвело до дослідження можливих наслідків внесення осаду стічних вод (багатих кадмієм біотвердих речовин) на ґрунти, які використовуються для посівів, призначених для споживання людиною, або використання збагаченого кадмієм фосфорного добрива [22]. Відомо, що кадмій в організмі впливає на кілька ферментів. Вважається, що пошкодження нирок, яке призводить до протеїнурії, є результатом несприятливого впливу Cd на ферменти, відповідальні за реабсорбцію білків у ниркових каналцях. Кадмій також знижує активність синтетази дельта-амінолевулінової кислоти, арилсульфатази, алкогольдегідрогенази та ліпоаміддегідрогенази, посилює активність дегідратази дельтаамінолевулінової кислоти, піруватдегідрогенази та піруватдекарбоксилази. Основною загрозою для здоров'я людини є хронічне накопичення в нирках, що призводить до порушення їх функції. Основними шляхами надходження кадмію в організм є вживання їжі та куріння [23].

Мідь. Мідь є третім найбільш використовуваним металом у світі [55]. Мідь – це важливий мікроелементом, необхідним для росту як рослин, так і тварин. У людей він допомагає у синтезі гемоглобіну крові. У рослин Cu особливо важливий для насіння, стійкості до хвороб і регулювання води. Мідь дійсно необхідна, але у високих дозах вона може викликати анемію, пошкодження печінки та нирок, а також подразнення шлунка та кишечника.

Мідь зазвичай міститься в питній воді з мідних труб, а також у добавках, призначених для контролю росту водоростей. Хоча взаємодія Cu з навколишнім середовищем є складною, дослідження показують, що більшість Cu, що потрапляє в навколишнє середовище, є стабільною або швидко стає стабільною та утворюється у формі, яка не становить ризику для навколишнього середовища. Фактично, на відміну від деяких матеріалів, створених людиною, Cu не збільшується в організмі та не біоакумулюється в харчовому ланцюгу. У ґрунті Cu комплексується з органікою це означає, що лише невелика частка міді може бути виявлена в розчині у вигляді іонної міді Cu(II). Розчинність Cu різко підвищується при рН 5,5, що є досить близьким до ідеального рН сільськогосподарських угідь 6,0–6,5. Мідь і Zn є двома важливими незамінними елементами для рослин, мікроорганізмів, тварин і людини. Зв'язок між забрудненням ґрунту та води та поглинанням металів рослинами визначається багатьма хімічними та фізичними факторами ґрунту, а також фізіологічними властивостями сільськогосподарських культур [4, 22].

Нідраргірум. Ртуть належить до однієї групи періодичної системи з Zn і Cd. Це єдиний рідкий метал. Виділення ртуті під час спалювання вугілля є основним джерелом забруднення ртуттю. Викиди на станціях вимірювання тиску вздовж газо-/нафтопроводів також сприяють забрудненню Hg. У навколишньому середовищі Hg зазвичай міститься у вигляді Hg^{2+} , Hg_2^{+2} , елементарної Hg або алкілованих форм (метил/етилртуть). Ртуть найбільш токсична у своїх алкілованих формах, які розчинні у воді та леткі в повітрі [3, 4]. Ртуть(II) утворює міцні комплекси з різноманітними неорганічними та органічними лігандами, що робить її добре розчинною в окислених водних системах [23]. Сорбція ґрунтами, осадами та гуміновими матеріалами є важливим механізмом видалення Hg із розчину. Сорбція залежить від рН і зростає зі збільшенням рН. Ртуть також можна видалити з розчину шляхом співосадження з сульфідами. В анаеробних умовах як органічні, так і неорганічні форми Hg можуть бути перетворені в алкіловані форми під дією мікробної діяльності, наприклад бактерій, що відновлюють сірку. Елементарна

ртуть також може утворюватися в анаеробних умовах шляхом деметилювання метилртуті або відновлення Hg(II). Кислі умови (pH <4) також сприяють утворенню метилртуті, тоді як вищі значення pH сприяють випаданню HgS(s) [23].

Нікель. Нікель – це елемент, який міститься в навколишньому середовищі лише в дуже низьких кількостях і необхідний у малих дозах, але він може бути небезпечним, якщо перевищено максимально допустиму кількість. Це може викликати різні види онкологій на різних ділянках тіла тварин, переважно тих, що живуть поблизу нафтопереробних заводів. Найпоширенішим застосуванням Ni – добавка при виробництві сталі та інших металевих виробів. Основними джерелами забруднення нікелю в ґрунті є металургія, спалювання викопного палива, а також видобуток нікелю та гальванічне покриття [24]. Він викидається в повітря електростанціями та сміттєспалювальними заводами, осідає на землю після опадів. Зазвичай для видалення нікелю з повітря потрібно багато часу. Нікель також може потрапляти в поверхневі води, коли він входить до складу стічних вод. Більша частина всіх сполук Ni, які виділяються в навколишнє середовище, адсорбується на осад або частинки ґрунту і в результаті стає нерухомою. Однак у кислих ґрунтах Ni стає більш рухливим і часто вимивається до прилеглих ґрунтових вод.

Мікроорганізми також можуть страждати через зниження росту через присутність Ni, але вони зазвичай розвивають стійкість до Ni через деякий час. Відомо, що нікель не накопичується в рослинах або тваринах, і, як наслідок, не було виявлено, що концентрація Ni не збільшується у харчових ланцюгах [24].

1.3 Рекультивация ґрунтів, забруднених важкими металами

Загальною метою будь-якого підходу до рекультивации ґрунту є створення остаточного рішення, яке захищатиме здоров'я людини та навколишнє середовище [25]. Відновлення, як правило, підпадає під низку нормативних вимог, а також може ґрунтуватися на оцінках ризиків для здоров'я людини та

навколишнього середовища, якщо немає законодавчих стандартів або якщо стандарти є рекомендаційними. Регуляторні органи, як правило, приймають стратегії відновлення, які зосереджуються на зниженні біодоступності металу, лише якщо зниження біодоступності прирівнюється до зниженого ризику та якщо доведено, що зниження біодоступності є довгостроковим [25]. Для ґрунтів, забруднених важкими металами, фізична та хімічна форма забруднювача важких металів у ґрунті неабияк впливає на вибір відповідного підходу до рекультивації. Відомості про фізико-хімічні характеристики ділянки, а також тип і рівень забруднення на ділянці повинні бути отримані, щоб забезпечити точну оцінку забруднення та визначити альтернативи ремедіації. Необхідно схарактеризувати забруднення ґрунту, щоб встановити тип, кількість і розподіл важких металів у ґрунті. Після того, як ділянка буде охарактеризована, потрібно визначити бажаний рівень кожного металу в ґрунті. Це робиться шляхом порівняння спостережуваних концентрацій важких металів зі стандартами якості ґрунту для конкретної нормативної області або шляхом виконання оцінки ризику для конкретної ділянки. Цілі рекультивації важких металів можуть бути встановлені як загальна концентрація металу або металу, який вимивається в ґрунті, або як деяка комбінація цього.

Існує кілька технологій для рекультивації забрудненого металами ґрунту. Гупта та ін. [26] класифікували технології рекультивації забруднених ґрунтів на три категорії заходів щодо зменшення небезпеки:

- *in situ* щадне відновлення;
- *in situ* жорсткі обмежувальні заходи;
- *in situ* або *ex situ* жорсткі ґрунторуйнівні заходи.

Метою останніх двох суворих заходів є запобігання небезпеці для людини, рослини чи тварини, тоді як головна мета м'якої *in situ* ремедіації полягає у відновленні нефункціональності ґрунту (ґрунтової родючості), що дозволяє безпечно використовувати ґрунт.

Нині запропоновано різноманітні підходи до рекультивації забруднених ґрунтів. USEPA [27] широко класифікував технології рекультивації

забруднених ґрунтів на контроль джерела та засоби захисту від забруднення. Контроль джерела забруднення передбачає використання як *in situ*, так і *ex situ* технологій очищення. *In situ* або на місці означає, що забруднений ґрунт обробляється на його початковому місці; непорушний, нерозкопаний; залишаються на ділянці або в надрах. Технології обробки *in situ* очищають або видаляють забруднення з ґрунту без виїмки та видалення ґрунту. *Ex situ* означає, що забруднений ґрунт переміщується, розкопується або видаляється з ділянки чи поверхні. Реалізація *ex situ* захисту вимагає розкопок або видалення забрудненого ґрунту. Засоби стримування включають будівництво вертикальних інженерних бар'єрів (ВЕБ), ковпаків і вкладишів, які використовуються для запобігання міграції забруднень.

Інша класифікація розміщує технології відновлення забруднених важкими металами ґрунтів у п'ять категорій загальних підходів до відновлення (табл. 1): ізоляція, іммобілізація, зниження токсичності, фізичне розділення та екстракція [4].

Таблиця 1 – Технології ремедіації, забруднених важкими металами ґрунтів.

Категорія	Технології ремедіації
Ізоляція	Закупорка , підповерхневі бар'єри
Іммобілізація	Затвердіння/стабілізація, склування, хімічне перетворення
Зменшення токсичності та/або мобільності	Хімічне перетворення, біологічне перетворення: біоаккумуляція, фіторемердіація (фітоекстракція, фітостабілізація та ризофільтрація), біовилуговання , біохімічне перетворення.
Фізичне видалення	Промивання ґрунту, газифікація ґрунту, електрокінетичне видалення

На практиці може бути зручнішим використовувати гібрид двох або більше цих підходів для підвищення рентабельності. Ключовими факторами, які можуть впливати на застосовність і вибір будь-якої з доступних технологій відновлення, є:

- вартість,
- довгострокова ефективність/постійність,
- комерційна доступність,
- загальне визнання,
- застосовність до високих концентрацій металів,
- застосовність до змішаних відходів (важкі метали та органіка),
- зниження токсичності,
- зменшення мобільності,
- зменшення об'єму.

Техніка іммобілізації. Методи іммобілізації – це практичні підходи до відновлення забруднених важкими металами ґрунтів. Методика *ex situ* застосовується в районах, де дуже забруднений ґрунт необхідно вивезти з місця його походження або його зберігання пов'язане з високим екологічним ризиком (наприклад, у випадку радіонуклідів) [25, 26, 27].

Перевагами методу є:

- швидке та просте застосування,
- відносно низькі витрати на інвестиції та експлуатацію.

Недоліки методу включають:

- високу інвазивність для навколишнього середовища,
- утворення значної кількості твердих відходів (вдвічі більше, ніж об'єм після обробки),
 - побічний продукт необхідно зберігати на спеціальному полігоні,
 - у разі зміни фізико-хімічних умов у побічному продукті або його оточенні існує серйозна небезпека викиду додаткових забруднюючих речовин у навколишнє середовище,
 - постійний контроль місця зберігання.

Методика *in situ* – закріплювачі наносять на нерозкопаний ґрунт.

Переваги техніки полягають у:

- її низькій інвазивності,
- простоті та швидкості,

- відносно недорогога,
- утворюється невелика кількість відходів,
- високій прийнятності населення,
- охоплює широкий спектр неорганічних забруднювачів.

Недоліки *in situ* іммобілізації:

- лише тимчасове рішення (забруднювачі все ще знаходяться в навколишньому середовищі),
- активація забруднюючих речовин може відбутися, коли змінюються фізико-хімічні властивості ґрунту,
- процес рекультивації застосовується лише до поверхневого шару ґрунту (30–50 см),
- необхідний постійний моніторинг [25, 26].

Технологія іммобілізації часто використовує органічні та неорганічні добавки для прискорення ослаблення рухливості та токсичності металів у ґрунтах. Основна роль іммобілізуючих добавок полягає в тому, щоб змінити вихідні форми металів на комплексні [28]. Найбільш використовувані – глина, цемент, цеоліти, мінерали, фосфати, органічні компости та мікроби [4, 29]. Останні дослідження показали потенціал недорогих промислових відходів, таких як червоний шлам [30] в іммобілізації важких металів у забруднених ґрунтах. Через складність ґрунтової матриці та обмеження сучасних аналітичних методів точні механізми іммобілізації не були з'ясовані, що можуть включати осадження, хімічну адсорбцію та іонний обмін, поверхневе осадження, утворення стабільних комплексів з органічними лігандами та окисно-відновну реакцію [29, 30].

Затвердіння/стабілізація (З/С). Затвердіння передбачає додавання зв'язуючих агентів до забрудненого матеріалу для збільшення фізичної/розмірної стабільності для утримання забруднюючих речовин у твердому продукті та зменшення доступу зовнішніх агентів за допомогою комбінації хімічної реакції, інкапсуляції та зменшення проникності/площі поверхні. Стабілізація (також відома як фіксація) передбачає додавання

реагентів до забрудненого ґрунту для отримання більш хімічно стабільних компонентів.

Загальний підхід до процесів очищення затвердіння/стабілізації передбачає змішування або введення засобів для обробки в забруднені ґрунти неорганічних в'язучих (табл. 2), таких як глина (бентоніт і каолініт), цемент, зола, доменний шлак, карбонат кальцію, оксиди Fe/Mn, деревне вугілля, цеоліт [31, 32] або органічних стабілізаторів (табл. 3), таких як бітум, компости та гній [33], або може бути використана комбінація органічних і неорганічних добавок. Технології затвердіння/стабілізації непридатні для деяких форм забруднення металами, наприклад видів, які мають більш геохімічно стабільні фази стійкості для сорбції, осадження та існують у вигляді оксианіонів

Таблиця 2 – Неорганічні добавки для іммобілізації важких металів [34].

Матеріал	Метал
Вапно	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Фосфатні солі (добриво)	Pb, Zn, Cu, Cd
Гідроксиапатит (фосфорит)	Zn, Pb, Cu, Cd
Попіл	Cd, Pb, Cu, Zn, Cr
Шлаки	Cd, Pb, Zn, Cr
Са-монтморилоніт (мінерал)	Zn, Pb
Портленд цемент	Cr, Cu, Zn, Pb
Бентоніт	Pb

Таблиця 3 – Органічні добавки для іммобілізації важких металів [34].

Матеріал	Метал
Кора, тирса, деревний пил	Cd, Pb, Hg, Cu
Ксилоген	Zn, Pb, Hg
Хітозан	Cd, Cr, Hg
Жом	Pb
Пташиний гній	Cu, Pb, Zn, Cd
Гній ВРХ	Cd
Рисові висівки	Cd, Cr, Pb

Стічні води мул	Cd
Листя	Cr, Cd
Солома	Cd, Cr, Pb

Органічні зв'язувальні речовини також можуть використовуватися для обробки металів за допомогою полімерної мікрокапсуляції. У цьому процесі використовуються органічні матеріали, такі як бітум, поліетилен, парафіни, віск та інші поліолефіни як термопластичні або термореактивні смоли. Для полімерної інкапсуляції органічні матеріали нагрівають і змішують із забрудненою матрицею при підвищених температурах (120°C – 200°C). Органічні матеріали полімеризують і агломерують, а самі забруднювачі інкапсулюються [34].

Вітрифікація. Рухливість металів можна зменшити високотемпературною обробкою забрудненої ділянки, що призводить до утворення склоподібного матеріалу, як правило, твердих оксидів. Під час цього процесу підвищена температура також може призвести до випаровування та/або руйнування органічних забруднень або легких металів (наприклад, Hg), які необхідно зібрати для обробки чи утилізації. Більшість ґрунтів можна обробити за допомогою вітрифікації, і можна боротися з різноманітними неорганічними та органічними забрудненнями.

Потреба в енергії для плавлення є основним фактором, що впливає на вартість вітрифікації. Для цього можна використовувати різні джерела енергії, залежно від місцевих витрат на енергію. Необхідно контролювати втрати тепла в процесі процесу та вміст води в сировині, щоб мінімізувати потреби в енергії. Склоподібний матеріал із певними характеристиками можна отримати за допомогою добавок, таких як пісок, глина та/або природний ґрунт. Склоподібні відходи можуть бути перероблені та використані як чисте наповнення, заповнювач або інші матеріали для повторного використання [4, 25, 26]. Вітрифікація також передбачає пропускання електричного струму через ґрунт за допомогою масиву електродів, вставлених вертикально в забруднену область. Вітрифікація не є класичною технікою іммобілізації.

Промивання ґрунту. Промивання ґрунту – це, по суті, процес очищення від зменшення об'єму/мінімізації відходів. Під час промивання ґрунту ті частинки ґрунту, які забруднені:

- відділяються від основної фракції ґрунту (фізичне розділення),
- забруднювачі видаляються з ґрунту водними хімічними речовинами та витягуються з розчину на твердому субстраті (хімічна екстракція),
- комбінація обох [35].

Промивання ґрунту кислотами або хелаторами є двома найпоширенішими методами видалення [4]. Промивання ґрунту в даний час передбачає промивання ґрунту під час якого миючий розчин проходить через ґрунтову матрицю на місці, *ex situ* вилучення важких металів із ґрунтового шламу в реакторах, вилуговування ґрунту. Іншою технологією видалення важких металів є електроремедіація, яка здебільшого включає електрокінетичний рух заряджених частинок, зважених у ґрунтовому розчині, ініційований електричним градієнтом [27]. Метали можна видалити осадженням на електродах. Видалення більшості забруднювачів із ґрунту не означає, що маса, збіднена забруднювачами, повністю вільна від забруднень. Таким чином, щоб промивання ґрунту було успішним, рівень забруднення в обробленому об'ємі має бути нижчим обмеження дій для конкретного місця (наприклад, на основі оцінки ризику). Економічна ефективність промивання ґрунту досягається шляхом компенсації витрат на обробку здатністю значно зменшити кількість матеріалу, який потребує дорогої утилізації на полігоні небезпечних відходів [36].

Зазвичай мають бути очищені фракції від процесу промивання ґрунту >70–80% початкової маси ґрунту, але, якщо забруднювачі мають дуже високу зв'язану вартість утилізації та/або коли відстань транспортування до найближчого звалища небезпечних відходів є значною, зменшення на 50% може бути економічно ефективним.

Промивання ґрунту – це технологія очищення від зменшення об'єму/мінімізації відходів, яка базується на фізичних та/або хімічних процесах.

Обладнання використовується стандартне як для обробки мінеральної сировини, яке більш широко використовується в гірничодобувній промисловості [35].

Фіторемедіація. Фіторемедіація, яку також називають зеленою ремедіацією, ботаноремедіацією, агроремедіацією або вегетативною ремедіацією, можна визначити як стратегію рекультивації, що використовує рослинність і пов'язану з нею мікробіоту, зміни ґрунту та агрономічні методи для видалення, утримання або знешкодження забруднень навколишнього середовища [37, 38].

Рослини можуть розщеплювати або розкладати органічні забруднювачі або видаляти та стабілізувати металеві забруднення. Методи, які використовуються для фіторемедіації металевих забруднень, дещо відрізняються від тих, які використовуються для рекультивації ділянок, забруднених органічними забрудненнями. Оскільки це відносно нова технологія, фіторемедіація все ще здебільшого перебуває на стадії тестування і як така не використовується в багатьох місцях для повномасштабного застосування. Однак її було успішно протестовано в багатьох місцях по всьому світу на наявність різноманітних забруднень. Фіторемедіація є енергоефективним, естетично привабливим методом рекультивації ділянок із низьким або помірним рівнем забруднення, і його можна використовувати в поєднанні з іншими більш традиційними методами рекультивації як завершальний крок у процесі рекультивації.

Переваги фіторемедіації порівняно з класичною ремедіацією полягають у тому, що [37, 38]:

- вона більш економічно життєздатна з використанням тих самих інструментів і матеріалів, що й у сільському господарстві,
- вона менш шкодить навколишньому середовищу та не вимагає очікування, поки нові рослинні угруповання повторно заселятимуть місце,
- сміттєзвалища не потрібні,
- це, швидше за все, буде прийнято громадськістю, оскільки це

естетичніше, ніж традиційні методи,

- уникає розкопок і транспортування забруднене середовище, таким чином зменшуючи ризик поширення забруднення,

- він має потенціал для обробки місць, забруднених більш ніж одним типом забруднювача.

Недоліки:

- залежить від умов вирощування, необхідних для рослини (тобто клімату, геології, висоти над рівнем моря та температури),

- для великомасштабних операцій потрібен доступ до сільськогосподарського обладнання та знань,

- успіх залежить від стійкості рослини до забруднювача,

- забруднювачі, зібрані в рослинах, можуть повертатися в навколишнє середовище восени,

- забруднювачі можуть бути накопичуватися у деревині, що використовуються як паливо,

- час, витрачений на рекультивацію ділянок, значно перевищує час інших технологій,

- розчинність забруднюючих речовин може бути збільшена, що призведе до більшої шкоди навколишньому середовищу та можливості вимивання. Потенційно корисні фітореMediaційні технології для відновлення забруднених важкими металами ґрунтів включають фітоекстракцію (фітоаккумуляцію), фітостабілізацію та фітофільтрацію [37, 38].

Фітоекстракція (Фітоаккумуляція). Фітоекстракцією називають процес, коли коріння рослин поглинають металеві забруднювачі з ґрунту та переміщують їх у свої надґрунтові тканини. Рослина, яка використовується для фітореMediaції, повинна бути стійкою до важких металів, швидко рости з високим урожаєм біомаси з гектара, мати високу металакумуляуючу здатність у листяних частинах, мати розвинену кореневу систему та високий коефіцієнт біоаккумуляції [39]. Фітоекстракція, без сумніву, є публічно привабливою (зеленою) технологією відновлення. Було запропоновано два підходи до

фітоекстракції важких металів, а саме безперервна або природна фітоекстракція та хімічно посилена фітоекстракція [37, 39].

Безперервна або натуральна фітоекстракція. Безперервна фітоекстракція заснована на використанні природних рослин-гіперакумуляторів з винятковою здатністю до накопичення металів. Гіперакумулятори – це види, здатні накопичувати метали на рівнях, у 100 разів вищих, ніж ті, які зазвичай вимірюють у пагонах звичайних неаккумулятивних рослин. Рослина-гіперакумулятор буде концентрувати більше 10 мг кг⁻¹ Hg, 100 мг кг⁻¹ Cd, 1000 мг кг⁻¹ Co, Cr, Cu і Pb; 10000 мг кг⁻¹ Zn і Ni [40]. Гіперакумулятивні види рослин використовуються на металовмісних ділянках через їх стійкість до відносно високих рівнів забруднення. Приблизно 400 видів рослин із принаймні 45 сімейств рослин на даний момент повідомляють про гіперакумуляцію металів [35 – 44]; деякі з сімей *Brassicaceae*, *Fabaceae*, *Euphorbiaceae*, *Asterraceae* [41, 42]. Культури, такі як *Thlaspi caerulescens*, *Ipomea alpine*, *Haumaniastrum robertii*, *Astragalus racemosus*, *Sebertia acuminata* мають дуже високий потенціал біоаккумуляції для Cd/Zn, Cu, Co, Se та Ni відповідно [40]. Верба (*Salix viminalis*), гірчиці індійська (*Brassica juncea*), кукурудза (*Zea mays*) і соняшник (*Helianthus annuus*), як повідомляється, показали високий рівень поглинання та толерантності до важких металів [43]. Перелік деяких рослинних гіперакумуляторів наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Деякі рослини з гіперакумуляцією металів [45].

Вид	Метал	Концентрація (мг/кг ⁻¹)
Дводольні <i>Cystus ladanifer</i>	Cd	309
	Co	2 667
	Cr	2 667
	Ni	4 164
	Zn	7 695
<i>Thlaspi caerulescens</i>	Cd	10 000–15 000
	Zn	10 000–15 000
<i>Arabidopsis halleri</i>	Cd	5 900–31 000
<i>Alyssum sp.</i>	Ni	4 200–24 400
<i>Brassica junica</i>	Pb	10 000–15 000
	Zn	2 600

<i>Betula</i>	Zn	528
Трави <i>Vetiveria zizaniodes</i> <i>Paspalum notatum</i> <i>Stenotaphrum secundatum</i> <i>Pennisetum glaucum</i>	Zn	0,03

У фітоекстракції металів із ґрунту бере участь ряд процесів:

- фракція металу сорбується на поверхні кореня,
 - біодоступний метал переміщується через клітинну мембрану в клітини кореня,
 - частина металу, що поглинається коренями, іммобілізується у вакуолі,
 - внутрішньоклітинний рухомий метал перетинає клітинні мембрани в судинну тканину кореня (ксилему),
 - метал переміщується з кореня в надземні тканини (стебла та листки)
- [40].

Потрапляючи всередину рослини, більшість металів стають нерозчинними, щоб вільно рухатися в судинній системі, тому вони зазвичай утворюють карбонатний, сульфатний або фосфатний осад, який іммобілізує їх в апопластичних (позаклітинних) і симпластичних (внутрішньоклітинних) компартментах [41].

Гіперакумулятори мають кілька корисних властивостей, але можуть повільно рости та виробляти низьку біомасу, тому для очищення забруднених місць потрібні роки чи десятиліття. Щоб подолати ці недоліки, була розроблена хімічно посилена фітоекстракція. Цей підхід передбачає використання культур з високою біомасою, які спонукають поглинати велику кількість металів, коли їх рухливість у ґрунті посилюється хімічною обробкою хелатними органічними кислотами [44].

Фітоекстракція за допомогою хелатів (індукована). Понад 10 років фітоекстракція металів із забруднених ґрунтів із застосуванням хелантів привертала велику увагу як економічно ефективна альтернатива звичайним методам покращеної ремедіації ґрунтів [44, 46]. Коли хелатоутворювач вноситься в ґрунт, утворюються комплекси метал-хелант, які поглинаються

рослиною, переважно через пасивний апопластичний шлях [44]. Якщо іон металу не транспортується як некатіонний хелат, апопластичний транспорт додатково обмежується високою катіонно-обмінною здатністю клітинних стінок [46]. Хелатори були виділені з рослин, які активно беруть участь у поглинанні важких металів та їх детоксикації.

Хелатуючий агент EDTA став одним із найбільш перевірених мобілізуючих поправок для менш мобільних/доступних металів, таких як Pb [47]. Хелатори були виділені з рослин, які активно беруть участь у поглинанні важких металів та їх детоксикації. Додавання EDTA до забрудненого свинцем ґрунту (загальний вміст Pb у ґрунті 2500 мг кг⁻¹) збільшило концентрацію свинцю у пагонах *Zea mays* L. (кукурудза) та *Pisum sativum* (горох) з менш ніж 500 мг кг⁻¹ до понад 10 000 мг кг⁻¹. Посилення накопичення металів видами рослин при обробці EDTA пояснюється багатьма факторами, що діють окремо або в комбінації. Ці фактори включають:

- збільшення концентрації доступних металів,
- посилений рух комплексу метал-EDTA до коренів,
- менший зв'язок комплексів метал-EDTA з негативно зарядженими компонентами клітинної стінки,
- зменшення фізіологічного бар'єру в коренях через більшу концентрацію металів або EDTA або комплексів метал-EDTA,
- підвищена рухливість металів в організмі рослини при утворенні комплексу з EDTA порівняно з іонами вільних металів, що полегшує переміщення металів від коренів до пагонів [47].

Для перевірених хелатів порядок ефективності збільшення десорбції свинцю з ґрунту був таким:

EDTA > гідроксиетилетилендіамінтриоцтова кислота (HEDTA) > діетилентріамінпентаоцтова кислота (DTPA) > етилендіамін ді(о-гідроксіфенілоцтова кислота) EDDHA [47].

Vassil та інші [48] повідомили, що *Brassica juncea* під впливом Pb та EDTA у гідропонному розчині здатна накопичувати до 55 мг кг⁻¹ Pb у сухій тканині

пагонів (1,1% мас.). Це означає 75-кратну концентрацію свинцю в пагонах, ніж у розчині. Порогова концентрація 0,25 мМ EDTA була потрібна для стимуляції цього різкого накопичення як свинцю, так і EDTA у пагонах. Оскільки EDTA асоціюється з високою токсичністю та стійкістю в навколишньому середовищі, було запропоновано декілька інших альтернатив. З усіх них EDDS ([S,S]-етилендіаміндисукуцинат) був представлений як перспективний та екологічно чистий мобілізуючий агент, особливо для Cu та Zn [49].

Перспективи фітоекстракції. Одним із ключових аспектів прийняття фітоекстракції є її ефективність, кінцеве використання побічних продуктів і її загальна економічна життєздатність.

Комерціалізація фітоекстракції була викликана очікуванням, що рекультивация місця має бути досягнута за час, який можна порівняти з іншими технологіями очищення [35, 36]. Генна інженерія відіграє важливу роль у доповненні списку рослин, доступних для фіторемедіації, шляхом використання інженерних інструментів для введення в рослини тих генів, які дозволять рослині метаболізувати певний забруднювач [50]. Основна мета генної інженерії рослин полягає в тому, щоб підвищити здатність рослин метаболізувати багато сполук, які є екологічно небезпечними. Нині деякі лабораторії використовують традиційні методи селекції, інші створюють гібриди злиття протопластів, а треті розглядають пряме введення нових генів для підвищення метаболічних можливостей рослин [50]. Загалом, фітоекстракція є дуже перспективною технологією для видалення металів-забруднювачів із навколишнього середовища і в даний час наближається до комерціалізації.

Утилізація біомаси після фітоекстракції. Серйозною проблемою для комерціалізації фітоекстракції є утилізація забрудненої рослинної біомаси, особливо у випадку повторного посіву, коли можуть вироблятися великі тоннажі біомаси. Біомаса повинна зберігатися, утилізуватися або використовуватися належним чином, щоб не створювати жодного екологічного ризику. Основними компонентами біомаси є лігнін, геміцелюлоза, целюлоза,

мінеральні речовини та зола. Він має високу вологість і летючі речовини, низьку насипну щільність і теплотворну здатність [50].

Контрольоване спалювання та газифікація біомаси може призвести до отримання суміші вихідного газу та/або пірогазу, що призводить до генерації теплової та електричної енергії [50]. Компостування та ущільнення можуть бути використані як підходи до зменшення обсягу для повторного використання біомаси [44, 50]. Озолення біомаси може давати біоруду, особливо після фітовидобутку дорогоцінних металів. Важкі метали, такі як Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni та Zn, є незамінними рослинними металами, і більшість рослин мають здатність їх накопичувати [51]. Високі концентрації цих металів у зібраній біомасі можна «розбавити» до прийнятних концентрацій шляхом поєднання біомаси з чистою біомасою у складі добрив і кормів.

Фітостабілізація. Фітостабілізація, яка також називається інактивациєю на місці, в першу чергу пов'язана з використанням певних рослин для іммобілізації ґрунтового осаду та мулу [41, 43]. Забруднювачі поглинаються та накопичуються корінням, адсорбуються на коренях. Це зменшує або навіть запобігає рухливості забруднювачів, запобігаючи міграції в ґрунтові води або повітря, а також зменшує біодоступність забруднюючих речовин, таким чином запобігаючи поширенню через харчовий ланцюг. Рослини для фітостабілізації повинні бути здатні:

- зменшувати кількість води, що просочується через ґрунтову матрицю;
- діяти як бар'єр для запобігання прямому контакту із забрудненим ґрунтом;
- запобігати ерозії ґрунту та розповсюдженню токсичного металу в інші райони.

Фітостабілізація може відбуватися через процес сорбції, осадження, комплексоутворення або зниження валентності металу. Цей метод корисний для очищення Pb, As, Cd, Cr, Cu та Zn [51]. Його також можна використовувати для відновлення рослинного співтовариства на ділянках, які були оголені через високий рівень забруднення металами. Після створення спільноти толерантних

видів знижується потенціал вітрової ерозії (і, отже, поширення забруднювача), а також зменшується вимивання забруднювачів ґрунту. Фітостабілізація є перевагою, оскільки не потрібна утилізація небезпечного матеріалу/біомаси, і вона дуже ефективна, коли потрібна швидка іммобілізація для збереження ґрунтових і поверхневих вод [51].

Фітофільтрація. Фітофільтрація – це використання коренів рослин (ризофільтрація) або саджанців (бластофільтрація), схожа за концепцією на фітоекстракцію, але використовується для поглинання або адсорбції забруднюючих речовин, головним чином металів, із підземних вод і водних потоків стічних вод, а не для рекультивації забруднених ґрунтів [4, 38, 41]. Забруднювачі або адсорбуються на поверхні коренів, або поглинаються корінням рослин. Рослини, які використовуються для ризофільтрації, не висаджують безпосередньо на місці, вони спочатку звикають до забруднювача. Рослини вирощують на гідропоніці в чистій воді, а не в ґрунті, доки не розвинеться велика коренева система. Після формування великої кореневої системи вода замінюється на забруднену для акліматизації рослини. Після того, як рослини акліматизуються, їх висаджують у забруднене місце, де коріння поглинає забруднену воду та забруднювачі разом з нею. Коли коріння насичуються, їх збирають і безпечно утилізують [52].

Отже, рекультивація ґрунту, забрудненого важкими металами, необхідна для того, щоб зменшити пов'язані з цим ризики, зробити земельні ресурси доступними для сільськогосподарського виробництва, підвищити продовольчу безпеку та зменшити проблеми землеволодіння. Іммобілізація, промивання ґрунту та фіторемедіація часто зазначаються серед найкращих доступних технологій очищення ґрунтів, забруднених важкими металами. Однак, при виборі відповідних варіантів ремедіації слід враховувати ряд факторів, таких як: вартість, довгострокова ефективність/постійність, комерційна доступність, загальне прийняття, застосовність до високих концентрацій металів, застосовність до змішаних відходів (металів та органіки), зниження токсичності, зниження рухливості та зменшення обсягу (табл. 5).

Таблиця 5 – Порівняння різних методів очищення ґрунту

Назва техніки	Процес очищення	Переваги	Недоліки	Застосовність	Визнання людством	Комплексне забруднення (різні метали)	Строки застосування
Екскавація ґрунту	Вилучення забрудненого ґрунту та заміна на "чистий" від забруднень.	Може ефективно ізолювати ВМ від забрудненої ділянки. Ефективний для сильно забруднених ґрунтів.	Великий робочий об'єм, дорожнеча, утворення небезпечних відходів та негативний вплив на ґрунт.	Не потребує багато місця, можливість довгострокової дії	Дуже низьке: обмежується сильно забрудненими ґрунтами, поширення забруднення	Ефективно працює	Порівняно дуже малий час
Ізоляція ґрунту	Ізоляція забрудненого ґрунту від незабрудненого ґрунту за допомогою підземних бар'єрів	Запобігання транспортуванню важких металів за межами майданчика, ефективно для сильно забруднених ґрунтів	Коштовно, очищення ґрунту все ще потребує подальших інженерних заходів, ефективність залежить від типу підповерхневого бар'єру	Не потребує багато місця, можливість використання від короткострокового до довгострокового періоду	Дуже низьке: обмежується сильно забрудненими ґрунтами, поширення забруднення	Ефективно працює	Порівняно дуже малий час
Вітрифікація	Зниження біодоступності металу шляхом формування склоподібного матеріалу з використанням високої температури	Просте застосування, застосовне до різноманітних забруднень	Висока вартість через потребу в енергії	Не потребує багато місця, можливість довгострокового використання	Дуже низьке	Ефективно працює	Порівняно дуже малий час
Електрокінетична санація (ремедіація)	Видалення ВМ із ґрунту за допомогою електрофорезу або електроміграції шляхом подачі	Просте застосування, економічно ефективно, не руйнує природу	Потрібен ґрунт з низькою проникністю, рН потрібно постійно контролювати	Не потребує багато місця, можливість довгострокового використання	Дуже низьке	Ефективно працює	Порівняно дуже малий час

	постійної напруги	грунту					
Імобілізація (грунтовими добавками)	Зменшення рухливості та біодоступності металу шляхом застосування іммобілізуючої добавки та утворення стійких та нерухомих комплексів за допомогою різних реакцій	Швидке та легке застосування, порівняно низькі витрати, охоплює широкий спектр неорганічних забруднювачів	тимчасове рішення та необхідний постійний моніторинг	Не потребує багато місця, можливість короткострокового використання	Дуже високе прийняття суспільством	Може бути ефективним. Залежить від типу ґрунту, металу та іммобілізуючої добавки	Від малої до середньої кількості часу
Промивання ґрунт	Видалення ВМ із ґрунту екстрагентами (органічними чи неорганічними) та утворення стійких та рухливих комплексів	Економічно ефективно, повністю видаляє метали, відповідає певним критеріям та зменшує довгострокову відповідальність	Промивання екстрагентами може спричинити екологічні проблеми, ефективність залежить від типу ґрунту, металу та екстрагента	Не потребує багато місця, можливість довгострокового використання	Середнє прийняття суспільством	Може бути ефективним. Залежить від типу ґрунту та металів	Від малої до середньої кількості часу
Фітоволатилізація	Поглинання важких металів рослинами з ґрунту і викид у формі пари в атмосферу	Економічний і менш руйнівний спосіб	Обмежений до легких металів, може спричинити інші екологічні проблеми, відсутність контролю після викиду металу в атмосферу	Від малого до середнього масштабу і довгострокове використання	Від низького до середнього прийняття суспільством	Не працює	Дуже довгий
Фітостабілізація	Використання рослин для зменшення біодоступності та рухливості металів у	Економічний і менш руйнівний спосіб	Тимчасове рішення, ефективність залежить від типу	Від малого до середнього масштабу, короткостроков	Середнє прийняття суспільством	Дуже малий шанс очищення від багатьох металів	Дуже довгий строк

	грунтах шляхом секвестрації в коренях рослин		грунту, рослини та металу	є використання		водночас	
Фітоекстракція	Використання гіперакумуляторних рослин для поглинання, переміщення та концентрування важких металів із ґрунту до надземних частин рослини, що потім збираються	Дуже економічний, екологічний, менш руйнівний спосіб	Ефективність залежить від умов вирощування, толерантності рослини, біодоступності металів у ґрунті.	Охоплює великі території та дуже довгостроковий спосіб	Найвища суспільна прийнятність	Як правило, дуже низький шанс очищення, за винятком деяких рослин	Дуже довгий строк
Фітоекстракція за допомогою халатів	Застосування органічних та неорганічних лігандів для посилення фітоекстракційної здатності рослин	Низький час відновлення, посилення поглинання та переміщення металів	Коштовно, може бути руйнівним способом, ефективним для ґрунтів із низьким та середнім ступенем забруднення, ризик забруднення підземних вод	Охоплює малий і середній масштаб і довгострокову дію, низький та помірний рівень металу	Дуже висока суспільна прийнятність	Як правило, дуже низький, але ефективніший, ніж лише фітоекстракція	Дуже високий строк дії, але менший, ніж лише строк фітоекстракції
Фітоекстракція за допомогою мікроорганізмів	Використання мікроорганізмів для посилення фітоекстракційної здатності рослин	Економічний, низький час відновлення, посилює ріст рослин та поглинання металів	Залежить від мікроорганізму, ґрунту, рослини та типу металу	Масштабний спосіб та довгостроковий	Дуже висока суспільна прийнятність	Як правило, дуже низький, але ефективніший, ніж фітоекстракція	Дуже високий строк, але менше, ніж звичайна фітоекстракція

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Загальна методика експериментальних досліджень

Метою експериментальних досліджень є впровадження і уточнення розроблених теоретичних положень щодо використання фітоекстракції як методу видалення, деградації, метаболізму або іммобілізації важких металів в ґрунті, щоб запобігти їх токсичному впливу на людину.

Програмою експериментальних досліджень передбачено збір необхідної статистичної інформації для вирішення проблеми міграції важких металів з ґрунту в рослини:

- верифікація теоретичних видів і способів очистки ґрунту від важких металів, що визначають характер впливу на природне навколишнє середовище і ефективну очистку від важких металів;

- розробка методології лабораторного скринінгу й ідентифікації видів вищих рослин, що ефективно акумулюють важкі метали;

- розробка оптимальної схеми фіторемедіації (підбор видового складу рослин, які оптимально підходять для усунення відповідного типу забруднювача й відповідають даним ґрунтово-кліматичним умовам. 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).

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

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

2.2. Методи підготовки зразків ґрунту, визначення його фізико-хімічних показників та форм знаходження важких металів.

Відбір та підготовка проб ґрунту для подальших досліджень. На всіх етапах роботи, починаючи від відбору зразків у польових умовах і закінчуючи їх подрібненням і висушуванням до повітряно-сухого стану, проби слід ретельно захищати від забруднення та просушувати. Відбір ґрунтових проб здійснювався згідно з установленими вимогами: площа пробних майданчиків становила 10 × 10 м. Ґрунт відбирали методом "конверта", після чого зразки висипали на поліетиленову плівку та ретельно перемішували за допомогою триразового квартування. Після квартування ґрунт рівномірно розподіляли, умовно поділяли на шість квадратів і відбирали з центру кожного квадрата приблизно однакову кількість ґрунту. Відібрані зразки поміщали в полотняний мішок вагою близько 1 кг. Далі ґрунт висушували до повітряно-сухого стану при кімнатній температурі, очищали від сторонніх домішок і просівали через сито з отворами діаметром 0,5 мм. Із наважки отримували одну витяжку. Процес мінералізації водної витяжки ґрунту здійснювався методом мокрого озолення.

Після відібрання зразків досліджуваного ґрунту потрібно його підготувати до лабораторних досліджень.

Підготовка ґрунту для лабораторних досліджень: Повітряно-сухий ґрунт розподіляється Повітряно-сухий ґрунт рівномірно розподіляють тонким шаром на чистому аркуші паперу. Грудки обережно подрібнюють, а зайві елементи, такі як коріння, включення чи новоутворення, видаляють. Далі пробу просіюють через сито з отворами діаметром 1 мм, після чого подрібнюють у фарфоровій ступці або за допомогою центрифуги (рис. 2.1).

Рівень подрібнення зразків є важливим фактором, оскільки він впливає на відтворюваність результатів аналізу і точність визначення хімічних елементів, зокрема через можливу локальну концентрацію деяких із них. Після підготовки пробу масою 10–15 г упаковують у підписаний кальковий конверт і передають до лабораторії для проведення спектрального та інших видів аналізів.

На рисунку 2 представлена схема підготування проб ґрунту для лабораторних аналізів. Висушування для подальших досліджень проводиться в

сушильній шафі при температурі 45 ± 5 °C до тих пір, доки маса ґрунту не буде сталою.

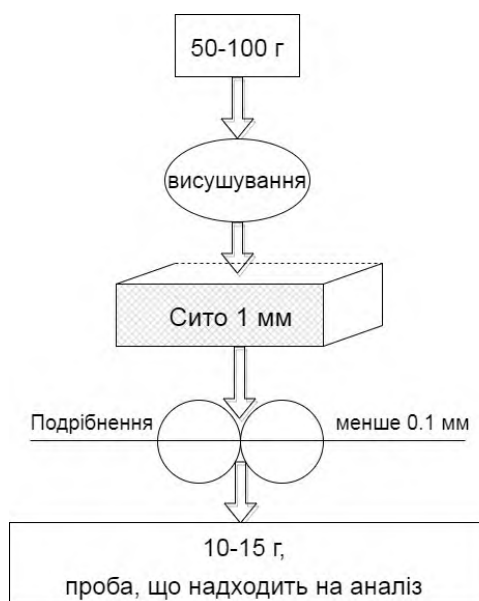


Рис. 2 – Підготовка проб ґрунту

Визначення іонообмінних форм ВМ. За методикою екстрагування, зразки повітряно-сухого ґрунту пропускали через сито з отворами діаметром в 1 мм. Потім ґрунт поміщали в конічну колбу з екстрагентом, підігрівали, струшували на електромеханічному вібраторі впродовж 8 годин і через 24 години відфільтровували розчин крізь синій фільтр. Нерозчинний залишок підсушували, поміщали в реакційну колбу та додавали до неї наступний екстрагент. Подальші реакції проводилися за аналогічною схемою. Вміст важких металів у фільтратах визначається, наприклад методом ICP-MS (Cd та Pb) або методом ICP-OES (Zn) одиниці виміру яких – [нано-грам/грам] [53].

Методика визначення концентрації важких металів у ґрунтах за використанням ICP-MS та ICP-OES методів. Зразки повітряно-сухого ґрунту, які готуються за методикою, наведеною на рис (2). Для визначення вмісту важких металів за методом ICP-MS (Cd та Pb) та ICP-OES (Zn) відбирається 0.5 г проби [53].

До наважки ґрунту 0.5 г потрібно додати 2 мл H_2O_2 (30%) і 4 мл HNO_3 (65%), переконавшись, що весь зразок занурюється в кислоту. Змішування реагентів повинно проводитися в посудині з тефлоновим покриттям, так як в методі використовується сильна кислота. Суміш залишають на одну ніч, щоб

повільно ініціювати реакцію. Тefлонові реакторні трубки щільно закривали і зберігають на полиці реактора мікрохвильової печі (MARS - SEM) для мінералізації згідно з наступним методом: підйом від кімнатної температури до 180 ° C протягом 40 хвилин, а потім витримування при 180 ° C протягом 40 хвилин і, нарешті, поступово охолоджуючись до кімнатної температури.

Перетравлений зразок ґрунту відфільтровують за допомогою шприца об'ємом 10 мл, приєднаного фільтрувального паперу розміром 0,45 мкм. Після фільтрування, зразки переносяться в мірну конічну колбу об'ємом 25 мл і розбавляють чистою водою для досягнення кінцевого об'єму 25 мл.

Далі для визначення концентрації ВМ у зразках, суміш переносяться в аналітичну пробірку. Для визначення концентрації Cd та Pb використовують мас-спектрометрію з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), для визначення концентрації Zn - оптично-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES) [53].

Методики визначення біометричних показників рослин. Зазвичай в контексті біометричних досліджень рослин, здійснюють вивчення одночасно від двох і більше ознак, які становлять найбільший інтерес для дослідника. В якості ознак використовують найрізноманітніші характерні ознаки і (або) властивості рослин.

Ними можуть бути, наприклад: габарити рослин і їх органів (це мірні ознаки); кількість рослин і органів з однієї рослини (рахункові ознаки). Мірні і рахункові ознаки називають кількісними ознаками [54]; будь-які властивості рослин і їх органів (забарвлення, форма і т.д.), які називають якісними.

Визначаючи біомасу надземної частини досліджуваних рослин можна вважати її вагою надземної частини рослини. Для того, щоб визначити її потрібно спочатку зрізати надземну частину. Другим етапом, зрізана надземна частина рослини сушитися до повітряно-сухого стану в приміщенні (при кімнатній температурі). Далі в лабораторних умовах зразки висушують в сушильній шафі до абсолютно сухого стану і зважують на електронних вагах з межею зважування 600 г, дискретністю 0,01 г. Процедура для зважування

коріння проводиться так само [54].

Щоденне спостереження за ростом і розвитком рослин протягом дослідів повинно бути проведено рівноправно (в однакових умовах навколишнього середовища) до всіх зразків експерименту для формування вибірки за мірними ознаками. Але залежно від мети експерименту, звичайно, деякі росини можуть значно відрізнятися одна від одної. Спостереження і порівняння ознак, що відрізняються і є доказом експерименту.

Мірні ознаками можуть бути визначенні звичайною лінійкою, так як це - габарити рослин (висота рослини) і їх органів (довжина листів).

Особливий інтерес представляє визначення кількісних біометричних ознак рослин таких, як: довжина листів [см]; вага(біомаса) надземної частини рослини [г]; вага коріння [г].

Підібрані методи дослідження кількісних та якісних ознак ґрунту та рослин дозволять якнайповніше оцінити перебіг основних змін, що відбуватимуться протягом очищення ґрунту від важких металів за використання метод.

РОЗДІЛ 3.

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ПРОЦЕСУ БІОРЕМЕДІАЦІЇ ҐРУНТІВ

3.1 Особливості накопичення важких металів в ґрунті

Ґрунт для важких металів є акцептором. Потрапивши в ґрунт, метали міцно зв'язуються з гумусними речовинами, утворюючи важкорозчинні сполуки, входять до складу поглинених основ, глинистих мінералів, а також мігрують в складі ґрунтового розчину. Знаходження важких металів в ґрунті залежить від їх здатності до утворення комплексних сполук гідроксидів і важкорозчинних солей. При надходженні в ґрунт важкі метали взаємодіють з твердою фазою і різними компонентами ґрунтового розчину, в зв'язку з чим відбувається зв'язування важких металів [33].

Існують наступні механізми зв'язування:

- іонний обмін,
- ізоморфні заміщення,
- комплексоутворююча сорбція,
- осадова сорбція.

Закріплення важких металів відбувається в результаті процесів адсорбції твердою фазою ґрунтів, утворення важкорозчинних сполук металів, фіксація оксидами Fe, Mn, S, Al, поглинання ґрунтовими мікроорганізмами також.

Рівень накопичення металів в ґрунтах залежить від хімічного складу ґрунтоутворюючих порід, концентрації металів і вмісту гумусу, відновлювальної та поглинання місткості ґрунтів. При надходженні в ґрунт невелика частина важких металів переходить в ґрунтовий розчин і може вимиватися ґрунтовими водами. Інша частина закріплюється вторинними глинистими мінералами, та органічною речовиною. Важкі метали також можуть сорбуватися ґрунтом з утворенням складних негативно заряджених комплексних сполук. Важкі метали закріплюються органічною речовиною в формах: солей з гумусними кислотами; як адсорбенти гумусових кислот; у формі комплексних солей з гумусними кислотами; в складі нерозкладених і напіврозкладених рослинних і тваринних

залишків; в металоорганічних з'єднаннях, у вигляді хелатів, протеногенних амінокислот, поліфенолів.

Важкі метали містяться в ґрунтах у водорозчинній, та іонообмінних формах являють найбільшу небезпеку із точки зору їх можливості мігрувати із ґрунту до рослин. Важкі метали, що містяться в гумінових кислотах, фіксованих на високодисперсних частинках ґрунтів, є особливою міграційною формою металів, що грає важливу роль в формуванні масопотоків, що мігрує в системі ґрунт - рослина. Фіксація комплексних сполук металів з гуміновими кислотами на високодисперсних мінеральних компонентах ґрунту є частиною глобального механізму регулювання масообміну металів в ґрунті. Рухливі форми важких металів концентруються в основному у верхніх горизонтах ґрунтів, де активно йдуть біохімічні процеси.

Фізико-хімічними властивостями ґрунтів, що контролюють особливості профільного розподілу форм важких металів (їх рухливість) є:

- рН ґрунту (Наприклад: лужні умови впливають на зменшення рухливих форм Zn, Pb, Ni)
- гранулометричний склад с (пісок, глина та ін.)
- вміст органічної речовини в ґрунті
- ємність катіонного обміну (ЄКО), [23] (чим вище ЄКО, тим більшу кількість катіонів важких металів може містити ґрунт).

Залежно від цих факторів, ВМ можуть зв'язуватися в ґрунті в різних фракціях, що зумовлюють стадії зменшення мобільності ВМ в ґрунті. Гумусові кислоти (ГК) можна розглядати як макроліганди з великим набором функціональних груп, що характеризуються різною здатністю до зв'язування іонів металів. Продуктом взаємодій ГК з іонами металів можуть бути солі металів, їх комплексні сполуки [23]. У взаємодії ГК з іонами металів бере участь різні хімічні і фізичні зв'язки. Частка участі кожної з них визначається різними умовами.

Багато важких металів (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb і Zn) в даний час небезпечні для навколишнього середовища в усьому світі і призводять до негативного впливу на здоров'я людини. Через свою стійкість у навколишньому

середовищі протягом дуже тривалих періодів, наприклад, протягом багатьох сотень або тисяч років, вони негативно впливають на здоров'я людей і тварин [24, 25]. Тривалий вплив важких металів через повітря, воду, ґрунт та їжу викликає різні захворювання, такі як рак, неврологічні ефекти, інфаркт міокарда, високий кров'яний тиск, ураження шкіри, пошкодження систем органів, сечовидільної, репродуктивної та дихальної систем [25]. Свинець (Pb) може зберігатися в ґрунті понад 150–5000 років і залишається у високих концентраціях до 150 років після внесення мулу в ґрунт, тоді як біологічний період напіврозпаду кадмію (Cd) становить приблизно 10–30 років [23]. Видалити важкі метали з навколишнього середовища дуже складно, тому що їх розкладання, як і інших забруднювачів, неможливе ні біологічно, ні хімічно.

Традиційні методи видалення забруднюючих речовин з навколишнього середовища пов'язані з численними проблемами, такими як часткове видалення, потреба у високій енергії, виробництво значної кількості токсичних речовин, обмеження невеликою територією та висока вартість [55]. Економічний тягар відновлення ґрунтів фізичними методами можна зрозуміти з доповіді Salt et al. ФітореMediaція ґрунту на 1 га коштує приблизно 60000–100000 доларів США, тоді як фізична рекультивация коштує в чотири-шість разів дорожче [56].

За останні 10 років привернула увагу швидко з'являється, економічно обґрунтована та екологічно підтримуюча альтернатива традиційним практикам відновлення. Ця техніка, відома як «фітореMediaція», використовує рослини для очищення навколишнього середовища, оскільки вони можуть витягувати, накопичувати та знезаражувати субстрат (ґрунт, повітря та воду) від забруднювачів за допомогою фізичних, хімічних або біологічних процесів.

Кілька ґрунтових і рослинних факторів впливають на ефективність фітореMediaції, включаючи хімічні та фізичні властивості ґрунту, екsudати з рослин і мікробів, біодоступність металів і здатність рослин «поглинати, накопичувати, транслокувати, секвеструвати та детоксикувати метали». БіореMediaція є економічною, а також високоефективною і тому ця стратегія була запропонована як приваблива альтернатива [57].

Розуміння механізмів того, як рослини переносять конкретний метал, має

вирішальне значення для збільшення кількості рослин, які можуть бути використані для фітореMediaції ділянок, забруднених важкими металами. Різні білки, що зв'язують важкі метали у рослинах (МВР), беруть участь у поглинанні, накопиченні, транслокації та детоксикації важких металів і, отже, забезпечують толерантність до рослин [58]. МВР включають фітохелатини (PCs), металотіонеїни (MTs) і білки-транспортери [АТФ-азу важких металів (НМА)] [59]. Біотехнологічні підходи або генна інженерія також можуть бути використані для вирішення проблеми забруднення важкими металами.

3.2. Теоретичне обґрунтування технології фітореMediaції ВМ в ґрунті

Гіперакумуляція ВМР – це явище, яке зазвичай пов'язане з ендемічними видами, для металоносних ґрунтів, і воно зустрічається лише в дуже невеликій частині таких металофітів. Більшість, але не всі, гіперакумулятори є строго ендемічними для металовмісних ґрунтів. 430+ таксонів, описаних на сьогоднішній день, включають представників багатьох родин, починаючи від невеликих однорічних трав до багаторічних кущів і дерев. Вони були виявлені на всіх континентах у помірних і тропічних середовищах. Помітними центрами розподілу є; для Ni: Нова Каледонія, Куба, Південна Азія, Бразилія, Південна Європа та Мала Азія; Zn і Pb: Північно-Західна Європа; Co та Cu: Південна Центральна Африка [60].

Критерії відбору рослин, що використовуються у фітореMediaції, полягають у тому, що вони повинні бути високометалостійкими та мати короткий життєвий цикл, широке поширення, велику біомасу та коефіцієнт транслокації (TF) більше 1 [61]. Деякі види рослин більше за інших підходять для фітореMediaції.

Для оцінки потенціалу фітореMediaції рослини зазвичай застосовують два основні фактори: коефіцієнт біоконцентрації (BCF) і TF. Відношення пагона до кореня важкого металу та відношення кореня до ґрунту важких металів визначаються як TF та BCF. Є дані про те, що рослини у яких $TF > 1$ і $BCF > 1$ можуть використовуватися при проведенні фітоекстракції (табл. 6) [62].

Таблиця 6 – Перелік рослин, що використовуються при фітореMediaції різних забруднювачів ґрунту.

Важкий метал (концентрація)	Вид рослин	BCF	TF
Zn (26.4 мг/кг)	<i>Sinapis arvensis</i> ;	7.5	1.49
Cu (1.5 мг/кг)	<i>Brassica campestris</i> ;	6.47	-
Ni (0.9 мг/кг)	<i>Brassica juncea</i>	6.71	-
Cd, Zn (10–160 мг/кг)	<i>Tagetes erecta L.</i>	9.35 (Cd), 10.5 (Zn)	1.77 (Cd), 0.24 (Zn)
Cu ²⁺ (60–180 ppm)	<i>Helianthus annuus L.</i>	0.99	0.71
Pb, Zn (початкова маса не вказана)	<i>Pinus sylvestris</i> ; <i>Quercus robur</i>	1.60 (Pb), 2.22 (Zn) 1.19 (Pb)	0.18 (Pb), 2.95 (Zn) 0.50 (Pb)
Cd (5–100 мг/кг)	<i>Malva rotundifolia</i> ; <i>Abelmoschus manihot</i>	3.31 3.67	7.37 1.21
Cd (5, 10, 25 мг/кг)	<i>Pterocypsela laciniata</i>	4.55	3.73
Cd (100 мг/кг)	<i>Lantana camara L.</i>	4.78	4.90
Ni (44.4 µг/L), Pb (114.6 µг/L)	<i>Typha angustifolia</i> ; <i>Echhornia crassipes</i>	1.42 (Ni), 1.03 (Pb) 1.83 (Ni), 0.88 (Pb)	1.29 (Ni), 4.90 (Pb) 7.63 (Ni), 1.73 (Pb)
Hg (230–6,320 нг/г)	<i>Plectranthus sp.</i> ; <i>Clidemia sp.</i> ; <i>Capsicum annuum</i> ; <i>Phyllanthus niruri</i> ; <i>Inga edulis</i>	0.33 0.36 0.83 0.59 0.28	1.73 1.43 1.19 1.12 1.21
As (468.0, 442.0, 304 мг/кг)	<i>Pteridium aquilinum</i> ; <i>Corrigiola telephiifolia</i> ; <i>Ludwigia erecta</i> ; <i>Sacciolepis cymbiandra</i>	3.31 2.96 1.01 1.47	0.16 0.52 0.56 0.81
Cr (100 мг/кг)	<i>Brachiaria mutica</i> ; <i>Leptochloa fusca</i>	1.28 2.0	0.02 0.03
Cr (50 мг/кг)	<i>Typha angustifolia L.</i> ; <i>Canna indica L.</i> ; <i>Hydrocotyle umbellata L.</i>	2.6 10.9 37.8	1.03 1.17 0.191

Рослини поглинають забруднюючі речовини з ґрунту, води або відкладень своїм корінням і переносять їх у надземну біомасу, де вони накопичуються, наприклад, у пагонах або інших частинах рослини, які можна збирати. З цієї причини рослини, які можуть накопичувати важкі метали, культивуються на забруднених ділянках, а збагачена металами біомаса над землею збирається, що призводить до усунення деяких частин забруднювача ґрунту. Оскільки збирати пагони значно простіше, ніж коріння, перенесення металу в пагони є важливим фізіологічним процесом [63].

Найбільш ефективним підходом до фітореMediaції для видалення важких металів та металоїдів з порушених ґрунтів є фітоекстракція. Це також найбільш комерційно вигідний варіант.

Ефективність фітоекстракції як можливого рішення для очищення навколишнього середовища залежить від різноманітних параметрів, включаючи:

- біодоступність МВР,
- характеристики ґрунту,
- видоутворення МВР
- здатність рослин поглинати МВР та накопичувати їх у надземних частинах [64].

Види рослин повинні мати такі характеристики, щоб бути придатними для фітоекстракції:

- стійкість до МВР,
- виробництво великої біомаси
- активні акумулятори важких металів у частинах, які легко збирати [41 – 43].

Основна ідея фітоекстракції для забруднених територій полягає в культивуванні відповідних видів рослин *in situ*, зборі біомаси, що містить важкі метали, та її обробці для мінімізації її маси та розміру, що може бути досягнуто шляхом компостування, стиснення, зневоднення та термічного розкладання. Отримана в результаті збагачена важкими металами біомаса містить високий рівень металевих забруднювачів і, якщо це економічно доцільно, використовується для повторного вилучення мікроелементів або утилізується як особливо небезпечні відходи [43, 64].

Lemna valdiviana, американська дрібноквіткова рослина, демонструє багатообіцяючі біоакумулюючі властивості миш'яку і може витягувати до 82% миш'яку із забрудненої води [65]. *Bixa orellana*, що використовується як акумулятор As(III) Cr(VI), може накопичувати 82,8% Cr(VI) і 40,4% As(III) від початкової кількості 3 і 6 ppm відповідно [66]. Були повідомлення про значний потенціал фітоекстракції кукурудзи (*Zea mays* L.). Цей потенціал також був збільшений з додаванням металевого хелатуючого агента EDTA, який посилює більш ніж 13-кратну екстракцію Pb і більш ніж 3-кратну екстракцію Cd. Здатність фітоаккумуляції до забруднення Cu трьома різними салатами (салат Ромен, салат Редіна та салат Айсберг) і отримані дані, що свідчать, що салат

Редіна є високим акумулятором Cu. Накопичення в тканинах кореня становило $1,89 \text{ мг кг}^{-1}$, тоді як у тканині пагонів він становив $0,71 \text{ мг кг}^{-1}$, що є відносно високим показником серед цих трьох салатів [67].

Толерантність рослин до стресу важких металів є визначальною характеристикою як їхньої здатності захищати себе, так і їхніх ефективних систем відновлення.

Білки-транспортери рослин можуть поглинати, транслокувати та поглинати важкі метали, щоб забезпечити толерантність рослин і зрештою відновити забруднений ґрунт. Білок-транспортер, який бере участь у поглинанні важких металів, таких як Cd, поділяється на кілька сімейств на основі подібності послідовностей між ними. Транспортер Cd включає білок-транспортер сімейства ZIP (Zn-регульований транспортерний білок і Fe-регульований транспортерний білок), білки толерантності до металів (МТР) і білки-макрофаги, пов'язані з природною резистентністю (NRAMPs) [68]. У вакуолях зберігається багато іонів, і таке зберігання може мінімізувати токсичну дію важких металів. У транспортуванні вільного комплексу Cd і PC-Cd до вакуолей беруть участь різні транспортери. Вакуолярними транспортерами є НМА, NRAMPs, касетні транспортери, що зв'язують АТФ (ABCs) та H^+ /катіонні обмінники (CAxs) [69].

Отже, як показав попередній аналіз, важкі метали є одними з найбільш небезпечних забруднювачів природного середовища, особливо ґрунтів. У зв'язку з цим актуальним стає питання відновлення порушених екосистем. Серед доступних методів рекультивациі ґрунтів за помірного рівня забруднення найбільш ефективними визнають біологічні підходи, зокрема методи фітореMediaції, які набувають все більшого поширення.

Технології фітореMediaції 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 [64].

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 [64].

3.3 Експериментальна перевірка можливості застосування технології фітоекстракції для ґрунтів забруднених важкими металами

Фітоекстракція охоплює широкий спектр метаболічних процесів, пов'язаних із поглинанням, накопиченням і розкладанням забруднювачів. При відпрацюванні технології фітоекстракції ґрунтів від важких металів основна увага повинна приділятися підбору рослин, здатних для видалення важких металів та металоїдів з порушених ґрунтів. Однак при цьому слід враховувати, що ступінь схожості, швидкість росту та розвиток рослин залежить від їх концентрації.

Мета дослідження: експериментально встановити можливість застосування фітомеліорантів в умовах забруднення важкими металами та здійснити оцінку ступеня очищення ґрунту від важких металів.

Об'єкти та методи дослідження. Для виявлення особливостей рослинних взаємодій були поставлені модельні дослідження на ґрунті, забрудненому важкими металами.

У відібраних зразках даного ґрунту, була виміряна початкова концентрація важких металів: Cd, Pb, Zn та рН у трьох повторностях.

Перед розфасуванням ґрунту до горщиків було обрано зразок для аналізу

місткості важких металів та рівню рН середовища в ґрунті. Відібрану наважку 200 г ґрунту спочатку було підготовлено для лабораторних досліджень у такій послідовності:

1. Повітряно-сухий 200 г ґрунту розподілялися рівним шаром на чистому листі паперу із роздавлюванням грудок. Відбиралися зайві шматки коріння, та камінці.

2. Потім пробу просіювали через сито з отворами 1 мм і розтирали у фарфоровій ступці.

3. Після підготовки проба вагою 100 г, відбиралася до металевого бюксу.

4. Металевий бюкс із наважкою 100 г ґрунту, було відправлено до сушильної шафи при температурі 45 ± 5 °С до тих пір, доки маса ґрунту не була сталою.

5. Коли вага ґрунту залишилася незмінною - 52 г, зважування було закінчено і наважка була готова до аналізу вмісту важких металів.

Для визначення вмісту важких металів за методом ICP-MS (Cd та Pb) та ICP-OES (Zn) відбиралася 0.5 г проби.

В посудину із тефлоновим покриттям (тефлонова реакторна трубка) було поміщено 0.5 г наважки ґрунту і було додано 2 мл H_2O_2 (30%) і 4 мл HNO_3 (65%) до проби. Переконавшись, що весь зразок занурюється в кислоту, проводилося подальше змішування реагентів. Суміш залишили на одну ніч, щоб повільно ініціювати реакцію. Тефлонову реакторну трубку щільно закрили і помістили до реактора мікрохвильової печі (MARS - CEM) для мінералізації проби в такій послідовності:

1. виконали підйом від кімнатної температури до 180 ° С протягом 40 хвилин

2. потім витримували суміші при 180 ° С протягом 40 хвилин

3. нарешті, поступово охолоджували суміші до кімнатної температури.

Розчинений зразок ґрунту заливали в шприц із об'ємом 10 мл, на кінці якого було приєднано фільтрувальний папер (із розміром фільтрування 0,45 мкм). Далі зразок відфільтровували через шприц в мірну конічну колбу об'ємом

25 мл і розбавили чистою водою для досягнення кінцевого $V=25$ мл. Для визначення концентрації Cd та Pb, із 25 мл отриманої суміші 10 мл перелили в аналітичну пробірку (стандартну за розміром приладу) і пробірку поміщали до приладу (ICP-MS), для подальшого аналізу. Інші 10 мл перелили до другої аналітичної пробірки, щоб помістити до аналізаторного приладу (ICP-OES) для визначення концентрації Zn в зразку ґрунту. Результати наведено в (табл. 4.1) .

Для визначення рН було виконано наступне: Зважили 20 г повітряно-сухого ґрунту, який попередньо подрібнили та просіяли через сито з отворами діаметром 1 мм. Перенесли підготовлений ґрунт у плоскодонну колбу об'ємом 100 мл. Додали 50 мл 1,0-н розчину KCl (з рН у межах 5,6–6,0), використовуючи мірну колбу. Колбу закрили пробкою і протягом години періодично збовтували вміст. Після завершення збовтування суміш залишили для відстоювання. Прозору частину суспензії обережно перелили у чистий скляний стаканчик, після чого виміряли значення рН. Результати наведено в (табл. 7).

Концентрація що була зафіксована в досліджуваному зразку ґрунту, є дуже низькою і не перевищує гранично допустимі значення вмісту важких металів в ґрунті. За даними таблиці 7, значення рН – є нейтральним.

Таблиця 7 – Результати визначення рН та концентрації ВМ в ґрунті

Показники	Cd	Pb	Zn
Концентрація	0,005 мг/кг	0,010 мг/кг	10 мг/кг
ГДК	0,7 мг/кг	2,0 мг/кг	23,0 мг/кг
рН середовища	рН = 7.34		

Так як, для експерименту на іммобілізацію ВМ потрібен забруднений ґрунт важкими металами Zn, Cd та Pb, було прийнято рішення експериментально ввести в кожен горщик однакову кількість важких металів у ґрунті. Для цього, потрібно приблизно вирівняти концентрацію Cd, Pb та Zn між собою та зробити її вищою за ГДК.

Готувався саме кислотний розчин із вмістом металів, так як низький рН середовища сприяє більш ефективнішому розчиненню металів ніж вода тому, що ґрунтові добавки іммобілізують рухливі форми ВМ. Кислотний розчини із металами готувалися із розрахунку вже присутньої низької концентрації металів

в ґрунті:

– Якщо Кадмію було 0,005 мг/кг → Щоб отримати 25 мг/кг Cd в ґрунті, розчин Cd готували у співвідношенні 24,095 мг/кг Cd, розчиненому в 10% розчину HNO₃;

– Якщо Свинцю містилося 0,010 мг/кг → Щоб отримати 25 мг/кг Pb в ґрунті, розчин Pb готували у співвідношенні 24,090 мг/кг Pb, розчиненому в 10% розчину HNO₃;

– Якщо Цинку було 10 мг/кг → Щоб отримати 25 мг/кг Zn в ґрунті, розчин Zn готували у співвідношенні 15 мг/кг Zn, розчиненому в 10% розчину HNO₃;

Після приготування 9 кислотних розчинів із концентраціями 24,095 мг/кг Cd, 24,090 мг/кг Pb та 15 мг/кг Zn, було внесено у 9 горщиків і залишено на 3 тижня для стабілізації металів у ґрунті. Але 3 горщики були залишені без додавання в них важких металів, як контроль для майбутнього експерименту із вирощуванням рослин в ґрунті.

Протягом періоду стабілізації металів в горщиках, 3 (n=3) групи зразків ґрунту було на 1,2 та 5 день після штучного внесення ВМ. Результати зміни концентрації металів та рН, протягом 5 днів, наведено в (табл. 8) та (табл. 9).

Як вже було наведено в розділі теоретичного обґрунтування процесу іммобілізації металів, рухомість ВМ в ґрунті залежить також від рН ґрунту. На початку рН досліджуваного ґрунту був нейтральним (рН=7,47), але після додавання кислотного розчину із металами, це підкислило ґрунт.

Таблиця 8 – Результати вимірювання рН протягом 5-ти днів в 3-х групах горщиків

рН (n=3)	Cd	Pb	Zn
Початкове значення	7,47	7,47	7,47
1 день	7,23	7,34	7,19
3 день	6,85	6,95	6,8
5 день	6,47	6,61	6,4

У міру того, як знижувався рН, концентрація металів навпаки,

збільшувалася. Це можна пояснити тим фактом, що Pb, Zn та Cd були розчинені в кислотних розчинах, що при взаємодії із ґрунтом – знижує рН у сторону кислотного. Кислота була обрана в якості розчинника, для того, щоб метали знаходилися у ґрунті саме у рухомих формах (мобільних формах), так як зазвичай мобільність ВМ існує при значеннях від 4,0-6,5 рН відповідно (рис. 2).

Таблиця 9 – Результати визначення концентрації металів протягом 5 днів в 3-х групах горщиків

Концентрація (n=3)	Cd, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг
Початкова	0,005	0,01	10
1 день	7,6	13,4	12,2
3 день	16,5	17,4	19,5
5 день	24,6	24,7	24,8

Залежно від швидкості звільнення рухомих форм ВМ, протягом п'яти днів, спостерігалася також змінення рН ґрунту. Але під кінець моніторингу, коли рН середовища стала кислотною, враховуючи таку високу кількість доданих Pb, Zn та Cd їх концентрація в кожному горщику виявилася високою та майже однаковою (рис. 3).

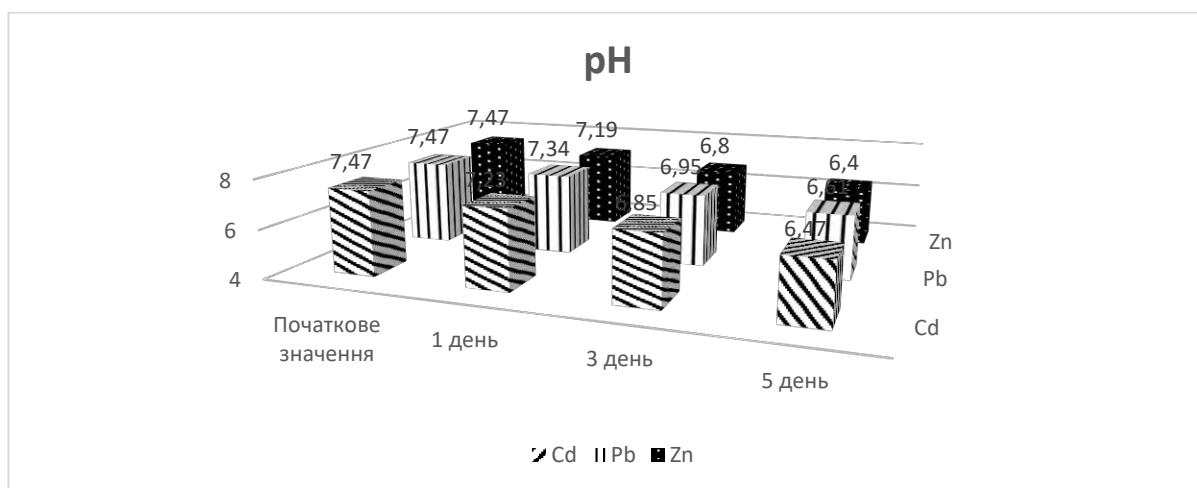


Рис. 3 – Моделювання змін рН від початкових значень в період стабілізації ВМ, штучно доданих у ґрунт

Початкові концентрації Cd та Pb майже непомітні на (рис. 4) тому, що їх концентрації надзвичайно малі. У масштабі порівняння із концентраціями протягом п'яти днів, розбіжність в концентрація дуже велика.

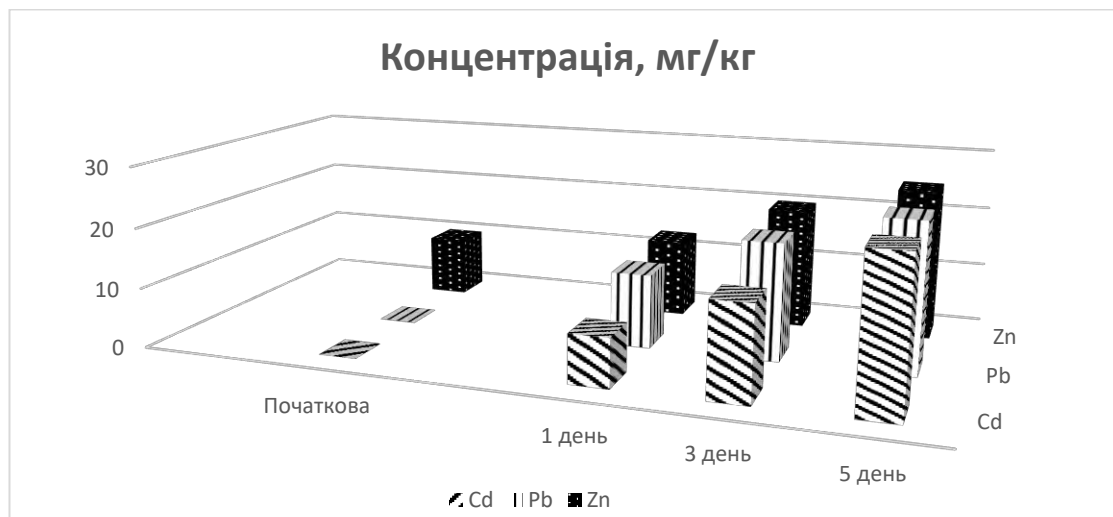


Рис. 4 – Моделювання змін концентрації ВМ від початкових значень в період стабілізації, штучно доданих металів у ґрунт

Після того, як бажана концентрація ВМ в ґрунті була отримана, було розпочато другий етап дослідження на рослинах.

Рослини, які використовуються для ризофільтрації, краще не висаджувати безпосередньо безпосередньо у забруднений ґрунт, вони спочатку повинні звикнути до забруднювача. Як правило, рослини вирощують на гідропоніці в чистій воді, а не в ґрунті, доки не розвинеться коренева система.

Для експериментальних досліджень була обрана рослинна культура кукурудза (*Zea mays*), який демонструє дуже швидку адаптацію до умов у новому та чужому середовищі, а також чудову здатність до розмноження. Пристосовується практично до всіх можливих умов існування. Кукурудза (*Zea mays*) відноситься до роду з родини *Poaceae*, широко відома як родина злакових. Було показано, що кукурудза накопичує значну кількість важких металів. Культура стійка до важких металів, має високу здатність накопичувати метали в листових частинах з помірним коефіцієнтом біоаккумуляції. Через такі характеристики кукурудза може безперервно фітоекстрагувати метали із забрудненого ґрунту, транспортуючи їх від коренів до пагонів [70]. Насіння кукурудзи залишали для проростання в чашці Петрі на вологому субстраті, а через чотири дні висаджували в пластикові контейнери.

Метою цього дослідження було визначити:

1) Здатність кукурудзи, (*Zea mays*) виступати в ролі фітоектрактора ґрунту, забрудненого свинцем (Pb), цинком (Zn) та кадмієм (Cd);

2) Можливість накопичення важких металів (Pb і Cd) в його підземній або надземній частинах Zn.

Для проведення експерименту використовувалися пластикові контейнери об'ємом 5 літрів, заповнені попередньо підготовленим ґрунтом, з першого етапу досліджень.

Контейнери з ґрунтом без додавання важких металів розглядалися як контроль. Рослини вирощували протягом 45 днів із середини липня до кінця серпня в умовах природного освітлення. Усі обробки в трьох повторностях були протестовані через 45 днів.

Під час експерименту ріст і розвиток *Zea mays* підлягали моніторингу. Після експерименту (45 днів) рослини були менше 30 см заввишки. Концентрацію важких металів у надземних органах (стебло та листя) та підземних органах (корінь) оцінювали після висушування на повітрі зібраних та оброблених компонентів рослини. Зразки точно зваженої маси (близько 1 г), попередньо гомогенізованої сухої рослинної сировини, переносили в порцеляновий горщик і нагрівали в електросушильній шафі протягом 8 годин, після чого підтримували постійну температуру протягом наступних 12 годин. Потім зразки прожарювали для визначення вмісту мінеральних речовин у муфельній печі при температурі 600 °C до отримання білого або блідо-зеленого попелу. Охолоджений зразок розчиняли в 4 мл 10% HNO₃, фільтрували через фільтрувальний папір (синя смуга) і доводили до об'єму 50 мл деіонізованою водою. У зразках визначали вміст Pb, Cd і Zn.

Отримані результати аналізу рослинної сировини зі стандартним відхиленням та результати статистичної обробки даних залежно від застосованої концентрації та частини рослини представлені у таблиці 10.

Рослини під час контрольної обробки на перших етапах росту та розвитку мали здоровий вигляд. За результатами моніторингу параметрів росту та розвитку рослин не було виявлено суттєвих змін на молодих листках рослини, а рослини, вирощені в ґрунті, забрудненому важкими металами, нормально розвивалися та досягли очікуваного розвитку, характерного для даного виду.

Рослини з фіторемедіаційною здатністю характеризуються накопиченням

свинцю в кореневій системі, що, за даними [71], є певною формою захисту надземної частини. Природні концентрації свинцю в рослинах коливаються від 5 до 10 мг/кг. Концентрації свинцю в досліджуваних рослинах при обробці високими концентраціями значно вищі. Свинець належить до металів, які накопичуються в підземних частинах рослин. Як правило, вміст свинцю в органах рослин має тенденцію до зменшення в такому порядку: коріння > листя > стебла > квіти [71].

Таблиця 10 – Концентрація досліджуваних важких металів, у рослинній сировині (мг/кг)

ВМ		Коріння	Стебло	Листя
Pb	Контроль	0,0065±0,0004	0,0002±0,00004	0,0001±0,00002
	Дослід	15,610±0,29* p≤0,05	8,47±0,03* p≤0,05	5,12±0,59* p≤0,05
Cd	Контроль	0,0012±0,0008	0,0001±0,00001	0,0001±0,00001
	Дослід	9,398±0,54 p≤0,05	11,49±0,09 p≤0,05	4,09±0,87 p≤0,05
Zn	Контроль	1,03±0,04	2,05±0,04	0,5±0,002
	Дослід	6,46±0,76 p≤0,05	9,43±0,08 p≤0,05	3,15±0,22 p≤0,05

Факторами, які найбільше впливають на доступність рослин Cd і Zn, є концентрація Cd і Zn у ґрунті та форма, в якій вони знаходяться, рН ґрунту, вміст органічної речовини, глини та карбонату кальцію, мікробіологічна активність у ризосфері, вологість ґрунту, температура ґрунту, концентрація інших елементів, особливо фосфору та клімат. Корінь допомагає рослині поглинати катіони шляхом виділення низькомолекулярних сполук, які функціонують як хелатори металів у ґрунті. Залежно від виду рослин це найчастіше органічні кислоти, які розчиняють важкодоступні форми поживних речовин у ґрунті та фітосидерофори, які впливають на посилену роботу мікрофлори та швидший перехід металів у доступну форму. Підвищення концентрації Cd у ґрунті може зменшити доступність деяких металів із ґрунту, а також зменшити кількість популяцій ґрунтових мікроорганізмів. Така дія Cd може зменшити поглинання

Zn в корінь, що не є прикладом прямої конкуренції Cd і Zn, але зниження поглинання Zn є наслідком створення несприятливих умов для поглинання Zn. Кілька досліджень показують, що білки ZIP відіграють значну роль у поглинанні Zn зерновими відіграють значну роль у поглинанні Zn зерновими. отже Cd²⁺, але кожен транспортер спеціально контролюється одним певним металом [72 – 74].

Оскільки Cd є неосновним токсичним елементом, вважалося, що це є причиною того, що рослини не мають спеціальної системи для його засвоєння. Була висунута гіпотеза та підтверджена дослідженнями [74] про те, що Cd, як і інші токсичні катіони, засвоюється разом з основними елементами, і через його хімічну подібність до Zn, передбачається, що вони засвоюються рослиною тими ж механізмами [75]. Окрім загальних механізмів поглинання з іншими катіонами, було встановлено існування Cd-специфічних транспортерів [74]. Свинець в основному накопичувався в підземних частинах кукурудзи, тоді як надземні частини містили меншу кількість цього металу. Серед досліджуваних металів концентрація Cd виявлена в найбільших кількостях у надземній частині стебла.

Крім того, результати дослідження показали, що кукурудза демонструє толерантність до важких металів. Навіть високі концентрації важких металів (Cd і Pb) у ґрунті не позбавляли повністю здатності до росту. Деякі метали, такі як Pb, не мали негативного впливу на ріст кукурудзи, і кукурудза росла з тією ж швидкістю, що й контрольні рослини. Лише при дуже високих дозах кадмію (100 мг/кг) спостерігалось уповільнення росту, що вказувало на симптоми «металічного стресу» у рослин, включаючи морфологічні та структурні зміни в надземних пагонах, такі як деформація листя та хлороз, некроз листя, червоні та фіолетові листя колір, коричневі краї листя, зменшення кількості та розміру листя, зменшення біомаси, пригнічення росту та можлива смерть [76].

Аналіз зібраних та оброблених даних довів, що кукурудза (*Zea mays*) має здатність накопичувати Pb, Cd і Zn у своїй тканині (пагонах і кореневій системі) залежно від типу металу та застосованої сили концентрації. Найвищі концентрації Pb зафіксовані в кореневій системі рослини, а Cd та Zn – у надземній частині рослини (стебло).

Накопичення важких металів та їх розподіл залежить від виду рослини, органів рослини, фенологічної стадії, ступеня забруднення та поєднання металів у ґрунті. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що кукурудза (*Zea mays*) є толерантним видом рослин до ґрунтів, забруднених важкими металами (Pb, Cd та Zn), і може бути успішно використаний у фіторе mediaції ґрунтів, забруднених цими важкими металами.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

У хімічній дослідній лабораторії проведено оцінку впливу потенційно небезпечних і шкідливих виробничих факторів (ПН та ШВФ), які виникають під час виконання експериментів та роботи з хімічними реагентами.

Фізичні фактори:

Підвищена загазованість повітря робочої зони через можливе виділення газів під час змішування речовин.

Підвищена температура поверхонь обладнання (термостат, водяна баня, спиртівка).

Підвищена температура повітря робочої зони (нагрівання від спиртівки чи водяної бані).

Підвищена вологість повітря внаслідок використання водяної бані.

Знижена рухливість повітря, оскільки лаборант часто перебуває в одному положенні.

Підвищене значення напруги в електромережі, де можливе замикання через тіло людини (термостат, водяна баня).

Гострі краї та задирки на поверхні інструментів та обладнання (скляні колби, лабораторні циліндри, бюретки, піпетки).

Хімічні фактори:

Подразнюючі речовини (кислоти, луги).

Токсичні речовини (наприклад, гідроарсенат натрію).

Біологічні фактори:

Грибки та бактерії, що можуть бути присутніми на обладнанні та руках лаборанта.

Психофізичні фактори:

Фізичне навантаження (статична робота у фіксованій позі).

Нервово-психічні перенапруження через монотонність праці.

Наслідки впливу шкідливих факторів:

Тривала дія цих факторів протягом робочої зміни може призводити до

травм і професійних захворювань. Наприклад, повторюваність однотипних операцій викликає швидке стомлення, знижує працездатність і притуплює увагу. Постійна робота у стоячій позі може спричиняти розвиток варикозного розширення вен і плоскостопості.

З огляду на ці ризики, важливо враховувати шкідливі фактори та впроваджувати заходи для зменшення їхнього впливу на працівників лабораторії.

Облаштування всіх робочих зон повинно проводитись з урахуванням вимог Законів України «Про охорону праці», «Про основи соціального захищеності інвалідів в Україні» та постанови Кабінету Міністрів України від 31.01.2007 № 70 «Про реалізацію статей 19 і 20 Закону України «Про основи соціальної захищеності інвалідів в Україні».

Конструкції та міцність будівель і споруд, призначених для розташування робочих зон, мають відповідати їхньому призначенню та забезпечувати:

Надійний робочий стан обладнання та захисних пристроїв у робочих зонах, а також створення умов для швидкого усунення несправностей, які можуть становити загрозу для безпеки або здоров'я працівників.

Регулярне очищення робочих зон та обладнання, особливо у закритих приміщеннях, для підтримання належних санітарно-гігієнічних умов.

Контроль і перевірку працездатності захисних засобів і пристроїв, які запобігають або усувають небезпеку.

Електричне обладнання повинно бути спроектоване та змонтоване з урахуванням вимог пожежної та вибухобезпеки, а також захисту працівників від можливих травм через контакт з електрикою. Під час вибору електричних засобів і пристроїв враховуються зовнішні умови та професійна підготовка персоналу.

Шляхи евакуації. Евакуаційні шляхи та виходи повинні залишатися вільними від предметів, забезпечувати найкоротший доступ до безпечного місця та бути чітко позначеними (знаки безпеки, кольори, написами).

Евакуаційне освітлення повинно відповідати будівельним нормам і вмикатися за необхідності, наприклад, у сутінках за наявності людей у

приміщеннях. Евакуаційні двері мають відкриватися назовні, забезпечуючи легке та швидке відкривання без спеціальних засобів. Кількість, розташування та розміри евакуаційних шляхів визначаються відповідно до розмірів робочих зон, їх облаштування та максимальної кількості людей, які там можуть перебувати.

Пожежна безпека. Рівень пожежної безпеки робочих зон і обладнання повинен відповідати чинним нормативно-правовим актам, зокрема Правилам пожежної безпеки в Україні.

Інклюзивність робочих зон. Робочі зони облаштовуються з урахуванням норм Законів України про охорону праці та захист прав людей з інвалідністю. Працівникам з обмеженими фізичними можливостями мають бути доступні двері, переходи, сходи, санвузли, душові тощо.

Кожен працівник зобов'язаний:

- виконувати лише ту роботу, яка визначена посадовими чи робочими інструкціями або доручена керівником;
- дотримуватися правил внутрішнього трудового розпорядку;
- знати будову та принцип роботи обладнання, яке використовує в процесі роботи;
- піклуватися про власну безпеку і здоров'я, а також про безпеку та здоров'я оточуючих під час виконання своїх обов'язків або перебування на території університету;
- знати правила пожежної безпеки, місця розташування первинних засобів пожежогасіння та вміти ними користуватися;
- виконувати вимоги нормативно-правових актів з охорони праці, дотримуватися санітарно-гігієнічних норм і правил, а також володіти навичками надання домедичної допомоги;
- користуватися засобами колективного та індивідуального захисту, передбаченими для виконання робіт.

Організаційні заходи для забезпечення пожежної безпеки. На кожному підприємстві відповідно до рівня пожежної небезпеки наказом або інструкцією встановлюється протипожежний режим, який визначає:

- місця для паління, застосування відкритого вогню та побутових

нагрівальних приладів;

- порядок виконання тимчасових пожежонебезпечних робіт (зокрема зварювальних);
- правила проїзду та стоянки транспортних засобів;
- вимоги до пожежобезпечності місць зберігання матеріалів і допустиму кількість сировини та продукції у виробничих приміщеннях;
- порядок очищення території від горючого пилу та відходів, очищення вентиляційних систем;
- дії з відключення електрообладнання у разі пожежі;
- огляд і зачинення приміщень після закінчення роботи;
- навчання посадових осіб і працівників з питань пожежної безпеки, проведення інструктажів і призначення відповідальних осіб;
- правила експлуатації технічних засобів протипожежного захисту (водопроводи, сигналізації, вогнегасники тощо);
- проведення оглядів та ремонтів електроустановок, вентиляції й іншого обладнання;
- порядок дій у разі виявлення пожежі.

Працівників підприємства необхідно ознайомлювати з цими вимогами під час інструктажів і навчань.

Інструкції з пожежної безпеки. На кожному підприємстві розробляється загальнооб'єктна інструкція про заходи пожежної безпеки, яка охоплює всі пожежонебезпечні приміщення. Її вивчають під час навчання, і вона має бути доступною у встановлених місцях.

Евакуація людей. У будівлях з двома і більше поверхами, де перебуває понад 25 осіб, повинні бути плани евакуації, розміщені на видних місцях. У разі змін у плануванні, штаті або функціях приміщень, плани евакуації потрібно своєчасно оновлювати.

Система оповіщення та знаки безпеки. Підприємство має організувати систему оповіщення про пожежу, про яку інформуються всі працівники. Номери екстрених служб слід розмістити біля телефонів. Територія підприємства та приміщення повинні бути обладнані відповідними знаками безпеки.

РОЗДІЛ 6. ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

Відповідно до законодавства України, кожен громадянин має право на захист свого життя та здоров'я від наслідків аварій, пожеж, стихійних лих. Вони можуть вимагати від Уряду, органів державної виконавчої влади, а також від адміністрацій підприємств і організацій незалежно від їхньої форми власності гарантій щодо реалізації цього права.

Держава, як гарант захисту населення, вживає заходів для запобігання та ліквідації небезпечних наслідків аварій і катастроф техногенного, природного, екологічного або воєнного характеру. Система цивільного захисту населення (ЦЗН) охоплює комплекс заходів організаційного, інженерно-технічного, санітарно-гігієнічного, протиепідемічного та іншого характеру, які реалізуються центральними та місцевими органами влади, органами місцевого самоврядування, підприємствами, установами й добровільними рятувальними формуваннями, незалежно від форми власності.

У лабораторіях балони з киснем застосовуються для створення спеціальних умов навколишнього середовища, необхідних під час проведення певних експериментів.

На території лабораторії відбулася умовна аварія. Вибухнув балон із киснем об'ємом = 40 Л (одиначне зберігання). Визначити характер руйнування лабораторії при надзвичайній ситуації. Балон із киснем знаходиться на відстані $R_{об} = 600$ 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 M приймаємо за 50%.

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

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:

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

де R_3 – радіус дії ударної хвилі, м;

$$R_3 = 12 * 90,78 = 1089 \text{ м}$$

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. Важкі метали – це неорганічні елементи: свинець (Pb), хром (Cr), миш'як (As), цинк (Zn), кадмій (Cd), мідь (Cu), ртуть (Hg) і нікель (Ni). Ґрунти є основним поглиначем важких металів, що потрапляють у навколишнє середовище внаслідок антропогенної діяльності, більшість металів не піддаються мікробному чи хімічному розкладанню, а їх сумарна концентрація в ґрунтах зберігається тривалий час після внесення. Однак можливі зміни в їх хімічних формах (видоутворення) і біодоступності. Присутність важких металів становить небезпеку для людини та екосистеми через: пряме потрапляння всередину або контакт із забрудненим ґрунтом, харчовий ланцюг (ґрунт-рослина-людина або ґрунт-рослина-тварина); споживання забрудненої ґрунтової води; харчових продуктів; фітотоксичність, зменшення придатності землі для сільськогосподарського виробництва.

2. Антропогенні джерела важких металів на один-три порядки перевищують природні потоки. Важкі метали в ґрунті з антропогенних джерел, як правило, більш мобільні (біодоступні), ніж педогенні або літогенні. Найбільш поширені важкі метали, знайдені на забруднених ділянках, у порядку зменшення кількості: Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu та Hg. Доля та транспортування важкого металу в ґрунті значною мірою залежить від хімічної форми та виду металу. Потрапляючи в ґрунт, важкі метали адсорбуються за допомогою початкових швидких реакцій (хвилини, години), потім повільних реакцій адсорбції (дні, роки) і, перерозподіляються в різні хімічні форми з різною біодоступністю, рухливістю та токсичністю. Вважається, що цей розподіл контролюється реакціями важких металів у ґрунтах, такими як: осадження та розчинення мінералів, іонний обмін, адсорбція та десорбція, комплексоутворення у воді, біологічна іммобілізація та фізична мобілізація, поглинання рослинами.

3. Існує кілька технологій для рекультивації забрудненого металами ґрунту. Загальна класифікація технологій рекультивації забруднених ґрунтів на три категорії заходів щодо зменшення небезпеки: *in situ* щадне відновлення; *in situ* жорсткі обмежувальні заходи; *in situ* або *ex situ* жорсткі ґрунторуйнівні

заходи. USEPA класифікував технології рекультивації забруднених ґрунтів на контроль джерела та засоби захисту від забруднення. Інша класифікація – технології відновлення забруднених важкими металами ґрунтів згрупована у п'ять категорій: ізоляція, іммобілізація, зниження токсичності, фізичне розділення та екстракція.

4. Фіторемедіація є енергоефективним, естетично привабливим методом рекультивації ділянок із низьким або помірним рівнем забруднення, і його можна використовувати в поєднанні з іншими більш традиційними методами рекультивації. Переваги фіторемедіації порівняно з класичною ремедіацією полягають у тому, що: вона більш економічно життєздатна з використанням тих самих інструментів і матеріалів, що й у сільському господарстві; менш шкодить навколишньому середовищу та не вимагає очікування, поки нові рослини угруповання повторно заселятимуть місце; сміттєзвалища не потрібні; це, швидше за все, буде прийнято громадськістю, оскільки це естетичніше, ніж традиційні методи; уникає розкопок і транспортування забруднене середовище, таким чином зменшуючи ризик поширення забруднення; має потенціал для обробки місць, забруднених більш ніж одним типом забруднювача. Недоліки: залежить від умов вирощування, необхідних для рослини (тобто клімату, геології, висоти над рівнем моря та температури); для великомасштабних операцій потрібен доступ до сільськогосподарського обладнання та знань; успіх залежить від стійкості рослини до забруднювача; забруднювачі, зібрані в рослинах, можуть повертатися в навколишнє середовище восени; час, витрачений на рекультивацію ділянок, значно перевищує час інших технологій; розчинність забруднюючих речовин може бути збільшена, що призведе до більшої шкоди навколишньому середовищу та можливості вимивання. Потенційно корисні фіторемедіаційні технології для відновлення забруднених важкими металами ґрунтів включають фітоекстракцію (фітоаккумуляцію), фітостабілізацію та фітофільтрацію. Фіторемедіація ґрунту на 1 га коштує приблизно 60000–100000 доларів США, тоді як фізична рекультивація коштує в чотири-шість разів дорожче.

5. Критерії відбору рослин, що використовуються у фіторемедіації,

полягають у тому, що вони повинні бути високометалостійкими та мати короткий життєвий цикл, широке поширення, велику біомасу та коефіцієнт транслокації (TF) більше 1. Для оцінки потенціалу фітореMediaції рослини зазвичай застосовують два основні фактори: коефіцієнт біоконцентрації (BCF) і TF. Рослини у яких $TF > 1$ і $BCF > 1$ можуть використовуватися при проведенні фітоекстракції. Найбільш ефективним підходом до фітореMediaції для видалення важких металів та металоїдів з порушених ґрунтів є фітоекстракція.

6. Для експериментальних досліджень була обрана рослинна культура кукурудза (*Zea mays*), яка демонструє дуже швидку адаптацію до умов у новому та чужому середовищі. Пристосовується практично до всіх можливих умов існування. Рослини вирощували протягом 45 днів в умовах природного освітлення. Результати дослідження показали, що кукурудза демонструє толерантність до важких металів. Навіть високі концентрації важких металів (Cd і Pb) у ґрунті не позбавляли повністю здатності до росту. Аналіз зібраних та оброблених даних довів, що кукурудза (*Zea mays*) має здатність накопичувати Pb, Cd і Zn у своїй тканині (пагонах і кореневій системі) залежно від типу металу та застосованої сили концентрації. Найвищі концентрації Pb зафіксовані в кореневій системі рослини, а Cd та Zn – у надземній частині рослини (стебло).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кармазиненко С.П., Кураєва І.В., Самчук А.І., Войтюк Ю.Ю., Манічев В.Й. Важкі метали у компонентах навколишнього середовища м. Маріуполь (еколого-геохімічні аспекти): монографія. Київ: Інтерсервіс. 2014. 168 с.
2. Khan S., Cao Q., Zheng Y., Huang Y., Zhu Y. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China,” *Environmental Pollution*. 2008. vol. 152. no. 3. pp. 686–692.
3. Zhang M., Liu Z., Wang H. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice, communications in *Soil Science and Plant Analysis*. 2010. vol. 41. no. 7. pp. 820–831
4. GWRTAC, “Remediation of metals-contaminated soils and groundwater,” *Tech. Rep. TE-97-01*, GWRTAC, Pittsburgh, Pa, USA, GWRTAC-E Series. 1997. 61 p.
5. Kirpichtchikova T. A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006.vol. 70, no. 9, pp. 2163–2190
6. Adriano D. C. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, Springer, New York, NY, USA, 2nd edition, 2003.
7. Maslin P., Maier R. M., “Rhamnolipid-enhanced mineralization of phenanthrene in organic-metal co-contaminated soils. *Bioremediation Journal*. 2000. vol. 4. no. 4. pp. 295–308.
8. Mc Laughlin M. J., Zarcinas B. A., Stevens D. P., Cook N. Soil testing for heavy metals,” *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2000. vol. 31, no. 11–14. pp. 1661–1700.
9. McLaughlin M. J., Hamon R. E., McLaren R. G., Speir T. W., Rogers S. L. Review: a bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*. 2000. vol. 38 no. 6. pp. 1037–1086

10. Бабюк А.В., Щотка О.О. Вплив хімічних забруднювачів навколишнього середовища на стан здоров'я населення: підручник. «Гігієна та епідеміологія». 2009. 144 – 165 с.

11. D'Amore J. J., Al-Abed S. R., Scheckel K. G., Ryan J. A. Methods for speciation of metals in soils: a review,” *Journal of Environmental Quality*. 2005. vol. 34, no. 5. pp. 1707–1745.

12. Kuo S., Heilman P. E., Baker A. S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter,” *Soil Science*. 1983. vol. 135 no. 2 pp. 101–109.

13. Kaasalainen M., Yli-Halla M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils,” *Environmental Pollution*. 2003. vol. 126. no. 2. pp. 225–233.

14. Rashid A., Schutte B., Ulery A., Deyholos M., Beck L. Heavy Metal Contamination in Agricultural Soil: Environmental Pollutants Affecting Crop Health. 2023. 13. 1521.

15. Toth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella C. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environ. Intern.* 2016. 88. 299–309.

16. Sumner M. E. Beneficial use of effluents, wastes, and biosolids. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2000. vol. 31. no. 11–14. pp. 1701–1715.

17. Keller C., McGrath S. P., Dunham S. J., Trace metal leaching through a soil-grassland system after sewage sludge application,” *Journal of Environmental Quality*. 2002. vol. 31 no. 5 pp. 1550–1560,

18. McLaren R. G., Clucas L. M., Taylor M. D., Hendry T. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. Leaching of metals,” *Australian Journal of Soil Research*. 2004. vol. 42 no. 4 pp. 459–471,

19. DeVolder P. S., Brown S. L., Hesterberg D., Pandya K. Metal bioavailability and speciation in a wetland tailings repository amended with biosolids compost, wood ash, and sulfate,” *Journal of Environmental Quality*. 2003. vol. 32 no. 3 pp. 851–864.

20. USEPA, Report: recent Developments for In Situ Treatment of Metals contaminated Soils, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 64 p.

21. USDHHS, Toxicological profile for lead, United States Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga, USA, 1999.

22. Campbell P. G. Cadmium-A priority pollutant,” *Environmental Chemistry*, 2006. vol. 3. no. 6. pp. 387–388.

23. Manahan S.E., *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. CRC Press, Limited Liability Company (LLC). 2003. 3rd edition. 424 p.

24. Khodadoust A. P., Reddy K. R., Maturi K. Removal of nickel and phenanthrene from kaolin soil using different extractants,” *Environmental Engineering Science*. 2004. vol. 21. no. 6. pp. 691–704,

25. Martin T. A., Ruby M. V. Review of in situ remediation technologies for lead, zinc and cadmium in soil. *Remediation*. 2004. vol. 14, no. 3. pp. 35–53.

26. Gupta S. K., Herren T., Wenger K., Krebs R., Hari T. In situ gentle remediation measures for heavy metal-polluted soils. in *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, USA, 2000. pp. 303–322.

27. USEPA Treatment technologies for site cleanup: annual status report (12th Edition),” *Tech. Rep. EPA-542-R-07-012*. Solid Waste and Emergency Response (5203P), Washington, DC, USA, 2007.

28. Hashimoto Y., Matsufuru H., Takaoka M., Tanida H., Sato T., Impacts of chemical amendment and plant growth on lead speciation and enzyme activities in a shooting range soil: an X-ray absorption fine structure investigation. *Journal of Environmental Quality*. 2009. vol. 38. no. 4. pp. 1420–1428.

29. Finzgar N., Kos B., Lestan D. Bioavailability and mobility of Pb after soil treatment with different remediation methods. *Plant, Soil and Environment*. 2006. vol. 52. no. 1. pp. 25–34.

30. Lombi E., Zhao F. J., Zhang G. et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution*. 2002. vol. 118. no. 3. pp. 435–443,

31. Ling W., Shen Q., Gao Y., Gu X., Yang Z. Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils. *Australian Journal of Soil Research*. 2007. vol. 45. no. 8. pp. 618–623.
32. Fawzy E. M. Soil remediation using in situ immobilisation techniques,” *Chemistry and Ecology*. 2008. vol. 24. no. 2. pp. 147–156.
33. Farrell M., Perkins W. T., Hobbs P. J., Griffith G. W., Jones D. L. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution*. 2010. vol. 158. no. 1. pp. 55–64
34. Guo G., Zhou Q., Ma L. Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2006. vol. 116. no. 1–3. pp. 513–528.
35. Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer M. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications,” *Journal of Hazardous Materials*. 2008. vol. 152. no. 1. pp. 1–31.
36. CLAIRE, Understanding soil washing, contaminated land: applications in real environments,” *Tech. Rep. TB13*. 2007.
37. Damanpreet K., Varinder S., Md Altamash A., Balraj S., Balakumar C., Rajwinder K. Recent advances in sustainability science for environmental conservation. In *Role of Green Chemistry in Ecosystem Restoration to Achieve Environmental Sustainability Advances in Pollution Research 2024*. P. 83-90
38. Arjun K., Anil T., Asmita G., Kaushik A., Anukul B., Niroj A. Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents. *Environmental Advances*. 2022. Vol 8. P. 100203
39. Jadia C. D., Fulekar M. H. Phytotoxicity and remediation of heavy metals by fibrous root grass (sorghum). *Journal of Applied Biosciences*. 2008. vol. 10. no. 1. pp. 491–499
40. Lasat M. M. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms,” *Journal of Environmental Quality*. 2002. vol. 31. no. 1. pp. 109–120.
41. Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. Phytoremediation, *Annual Reviews. Plant Physiology & Plant Molecular Biology*. 1998. vol. 49. pp. 643–668.

42. Dushenkov S. Trends in phytoremediation of radionuclides. *Plant and Soil*. 2003. vol. 249. no. 1. pp. 167–175.
- 43 Schmidt U. Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation and leaching of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*. 2003. vol. 32. no. 6. pp. 1939–1954.
44. Nowack B., Schulin R., Robinson B. H, Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environmental Science and Technology*. 2006. vol. 40. no. 17. pp. 5225–5232.
45. Scragg A. *Environmental Biotechnology*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2nd edition, 2006. 264 p.
46. Evangelou M., Ebel M., Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*. 2007. vol. 68. no. 6. pp. 989–1003.
47. Meers E., Qadir M. et al. EDTA-assisted Pb phytoextraction. *Chemosphere*. 2009. vol. 74. no. 10. pp. 1279–1291.
48. Vassil A. D., Kapulnik Y., Raskin I., Sait D. E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. *Plant Physiology*. 1998. vol. 117. no. 2. pp. 447–453.
49. Kos B., Lestan D. Chelator induced phytoextraction and in situ soil washing of Cu. *Environmental Pollution*. 2004. vol. 132. no. 2. pp. 333–339.
50. Dass B., Jha P. Biomass Characterization For Various Thermo- Chemical Applications. *International Journal of Current Engineering & Scientific Research*. 2015. № 2. P. 59-63.
51. Jadia C. D., Fulekar M. H. Phytoremediation of heavy metals: recent techniques. *African Journal of Biotechnology*. 2009. vol. 8. no. 6. pp. 921–928.
52. Lee M., Yang M. Rhizofiltration using sunflower (*Helianthus annuus* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) to remediate uranium contaminated groundwater. *Journal of hazardous materials*. 2009. № 173. P. 589-96.
53. Ipeaiyeda, A.R., Ayoade, A.R. Flame atomic absorption spectrometric determination of heavy metals in aqueous solution and surface water preceded by co-

precipitation procedure with copper(II) 8-hydroxyquinoline. *Appl Water Sci.* 2017. № 7. p 4449–4459.

54. Грицаєнко З.М., Грицаєнко А.О., Карпенко В.П. Методи біологічних та агрохімічних досліджень рослин і ґрунтів. Київ : ЗАТ «Нічлава». 2003. 320 с.

55. Zamora-Ledezma C., Negrete-Bolagay D., Figueroa F., Zamora-Ledezma E., Ni M., Alexis F., et al.. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environ. Technol. Innovation.* 2021. 22. 101504.

56. Salt D., Blaylock M., Kumar N., Dushenkov V., Ensley B., Chet I., et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology.* 1995. 13. P. 468–474.

57. Mejare M., Bulow L. Metal-binding proteins and peptides in bioremediation and phytoremediation of heavy metals. *Trends Biotechnol.* 2001. 19. pp. 67–73.

58. Feki K., Touns, S., Mrabe, M., Mhadhb, H., Brini F. Recent advances in physiological and molecular mechanisms of heavy metal accumulation in plants. *Environ. Sci. pollut. Res.* 2021. 28. pp. 64967–64986.

59. Mathur J., Chauhan P. Mechanism of toxic metal uptake and transport in plants. In *Sustainable solutions for elemental deficiency and excess in crop plants* Singapore : Springer. 2020. pp. 335–349.

60. Purakayastha T., Chhonkar, P. Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soils. In: *Soil Heavy Metals. Soil Biology*, Springer, Berlin, Heidelberg. 2010. vol 19. pp. 389–429.

61. Mazumdar K., Das S. Phytoremediation of Pb, Zn, Fe, and Mg with 25 wetland plant species from a paper mill contaminated site in north East India. *Environ. Sci. pollut. Res.* 2015. vol 22. pp. 701–710.

62. Li C., Yang G., Liu,Z., Cai,J. Overview of phytoremediation technology for heavy metal contaminated soil. In *E3S Web of Conferences (EDP Sciences)* ed Prasad, R. Cham: Springer. 2022.

63. Yanitch A., Kadri H., Frenette-Dussault C., Joly S., Pitre F. E., Labrecque M. A four-year phytoremediation trial to decontaminate soil polluted by wood

preservatives: phytoextraction of arsenic, chromium, copper, dioxins and furans. *Int. J. Phytoremediation*. 2020. vol 22. pp. 1505–1514.

64. Yan A., Wang Y., Tan S. N. Mohd Yusof M. L., Ghosh S., Chen Z. Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land. *Front. Plant Sci*. 2020. vol 11. p. 359.

65. Souza T. D., Borges A. C., Braga A. F., Veloso R. W. Teixeira de Matos, A. Phytoremediation of arsenic-contaminated water by *lemna valdiviana*: An optimization study. *Chemosphere*. 2019. vol 234. pp. 402–408.

66. Kumar U., Singh R. S., Mandal J., Nayak A. K., Jha A. K. Removal of As (III) and Cr (VI) from aqueous solutions by *bixa orellana* leaf biosorbent and As (III) removal using bacterial isolates from heavy metal contaminated site. *J. Indian Chem. Soc*. 2022b. vol 99. P. 100334.

67. Shiyab S. Phytoaccumulation of copper from irrigation water and its effect on the internal structure of lettuce. *Agriculture*. 2018. vol 8. P. 29.

68. Luo J.S., Zhang Z. Mechanisms of cadmium phytoremediation and detoxification in plants. *Crop J*. 2021. vol 9. pp. 521–529.

69. Brunetti P., Zanella L., De Paolis A., Di Litta D., Cecchetti V., Falasca G., et al. Cadmium-inducible expression of the ABC-type transporter *AtABCC3* increases phytochelatin-mediated cadmium tolerance in *arabidopsis*. *J. Exp. Bot*. 2015. vol 66. pp. 3815–3829.

70. Wuana R.A., Okieimen F.E. Phytoremediation Potential of Maize (*Zea mays* L.) A Review. *African Journal of General Agriculture* 2010. Vol. 6 No. 4. pp. 275-287

71. Sharma P., Dubey R.S. Lead Toxicity in Plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*. 2005. vol 17. pp. 1-19.

72. Rengel Z., Graham R.D. Wheat genotypes differ in zinc efficiency when grown in the chelate-buffered nutrient solution. *Plant and Soil*. 1995. Vol. 176. pp. 307-316.

73. Rameshi S.A, Shin R, Eide D.J., Schachtman D.P. Differential metal selectivity and gene expression of two zinc transporters from rice. *Plant Physiology* 2003. Vol. 133 (1). pp 126–134.

74. Eide D., Broderius M., Fett J., Guerinot M. A novel iron regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast. *Proc. Natl. Acad Sci U S A*. 1996. Vol. 93(11). pp 5624–5628.

75. Liu J.G., Liang J.S., Li K.Q., Zhang Z.J., Yu B.Y., Lu X.L., Yang J.C., Zhu Q.S. Correlation between cadmium and mineral nutrients in absorption and accumulation in various genotypes of rice under cadmium stress. *Chemosphere*. 2003. Vol. 52(9). pp1467-1473.

76. Benyo D., Horvath E., Nemeth E., et al. Physiological and molecular responses to heavy metal stresses suggest different detoxification mechanism of *Populus deltoides* and *P. × canadensis*", *Journal of Plant Physiology*. 2016. Vol 201, pp. 62–70