

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ У НАМУЛАХ БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ

К. Д. Першина¹, А. В. Рак¹, О. Г. Гайдай¹, О. В. Бойчук¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Проведено дослідження накопичення іонів металів у намулах біоенергетичного комплексу після спалювання рослинної сировини. Експериментально встановлено, що вміст токсичних металів (кадмію, свинцю та ртуті) менший на порядок за значення ГДК. Досліджено розподіл важких металів у намулі з ланів за фільтрації стічних вод із різної глибини: 1 – із поверхні (1–5 см), 2 – з середини (~500 см) та 3 – з глибини > 1500 см. Аналіз розподілу накопичення показав, що максимальне накопичення кадмію та нікелю спостерігається у поверхневому шарі намулу, свинцю – у середньому шарі намулу, а мангану – у глибинному (понад 1500 м) шарі. Наявність кадмію та свинцю у всіх шарах намулу є фактором ризику використання намулу як добрив для культур харчового призначення. Також у складі намулу виявлено присутність іонів алюмінію та титану, токсична дія яких залишається достатньо дискусійною.

Ключові слова: іони металів, біоенергетичний комплекс, намул, добрива, свинець, кадмій, манган.

ВСТУП. На сьогодні поширеним явищем є використання різних відходів, у тому числі й відходів біоенергетичних комплексів як сировини для виробництва органо-мінеральних добрив. Органо-мінеральні добрива можна визначити як "добриво, отримане шляхом змішування, хімічної реакції, гранулювання або розчинення у воді неорганічних добрив, що мають декларований вміст одного або кількох первинних поживних речовин з органічними

добривами або поліпшувачами ґрунту" [1]. Тому добрива можна отримати з різних органічних і неорганічних джерел. У роботі [2] зазначено, що органо-мінеральне добриво, що складається з міських відходів, птиці та коров'ячого гною, у поєднанні з сечовиною та суперфосфатом підвищує вміст органічних речовин у ґрунті, N, P, K, Ca і Mg у ґрунті під кукурудзою, перцем та щирцею. Культури, оброблені органо-мінеральними добривами, дали найвищі зна-

чення площі листя, маси качанів і врожаю зерна. Аналогічні результати було отримано у роботі [3], в якій досліджено органіно-мінеральні добрива зі співвідношенням N: P: K = 9: 3: 3 з використанням сечовини, фосфату породи, деревної золи, насіння, крові, насіння бавовни, торфу, гною і посліду птиці. Застосування такого добрива для вирощування рису значно вплинуло на всі параметри росту. Але на шляху використання відходів є перешкоди у вигляді накопичення в них важких металів, які є в живих організмах. Також накопичення важких металів у матрицях навколишнього середовища (грунтах та намулах) є потенційним ризиком для живої системи внаслідок їхнього засвоєння рослинами та подальшого введення в харчовий ланцюг. Рослини накопичують важкі метали в тканинах і на листовій поверхні. Численними дослідженнями було встановлено, що, як правило, рослини вибірково накопичують важкі метали, але такі метали, як Cd, Pb та Cr є металами з високим фактором екологічного ризику, тому що вони здатні до накопичування майже у всіх рослинах, навіть за концентрацій в ґрунтах нижче ГДК. У випадках, коли концентрація цих металів перевищує ГДК, таку сільгосппродукцію заборонено використовувати як їжу чи корм для тварин. З іншого боку, важкі метали належать до мікроелементів, які грають важливу роль у фізіологічних, біохімічних і геохімічних процесах, що відбуваються в такій складній біокосній системі як ґрунт. Вони визначають оптимальні умови існування живих організмів у ній та їхню біологічну продуктивність. Залежно від вмісту, закономірностей розподілу і міграції в

ґрунтах, мікроелементи можуть бути або необхідними, або токсичними. Найбільш інформативними в цьому плані є показники рухомості хімічних елементів у ґрунтах чи намулах. Особливо важливим є визначення форм знаходження металів у ґрунтах та особливостей їхньої фізико-хімічної міграції, які характеризують здатність елементів переходити в суміжні середовища, перш за все в рослини, а також у ґрунтові і підземні води [4]. Тому для оцінки токсичної дії речовини слід звертати увагу на рухливі форми іонів металів, тобто тих іонів, що можуть екстрагуватися шляхом розчинення ґрунтів чи намулів у воді та кислотах. Цей підхід використовують для експертизи токсичної дії важких металів майже у всіх нормативних документах світу, і Україна не є винятком. З точки зору наявності рухливих форм важкі метали можуть бути організованими в наступному порядку: Zn > Sr > Cu > Mo > Ni > Pb > Cr > As. Таким чином, цинк є найбільш рухливим елементом завдяки здатності до розчинення як у кислих, так і в лужних середовищах. Такі елементи, як свинець (Pb), кадмій (Cd), миш'як (As) тощо спричиняють токсичну дію на здоров'я людини. Токсичні метали можуть постійно накопичуватися в організмі протягом життя. Pb може негативно впливати на розвиток інтелекту у дітей, викликати надмірне утворення свинцю в крові і викликати гіпертензію, нефропатію та серцево-судинні захворювання [5–7]. Хронічний вплив Cd може викликати гостру токсичність печінки та легенів, викликати нефротоксичність і остеотоксичність, а також погіршувати функцію імунної системи [8–10]. Елемент As є металоїдом і пов'язаний

з ангіосаркомою і раком шкіри [11,12]. Інші іони металів, такі як мідь і цинк, є важливими поживними речовинами для людини, але їхнє надмірне вживання може також мати несприятливий вплив на здоров'я людини [13]. Наприклад, надлишок Cu може викликати гострі болі в шлунку та кишечнику, пошкодження печінки [14–16], а Zn – зменшити імунну функцію та рівні ліпопротеїдів високої щільності [17, 18]. Порівняно з інгаляцією частинок ґрунту, питної води та шкірного контакту, споживання їжі було визначено як основний шлях до впливу токсичних металів на людину [19–21]. Таким чином, токсичну дію мають тільки рухливі форми іонів, що здатні переходити у рослини чи у воду для поливу рослин, чи у воду питного призначення. Однак, наявність рухомих форм кобальту (Co), нікелю (Ni) та мангану (Mn) є необхідною умовою для нормального росту деяких цінних сільськогосподарських рослин, тому збіднення ґрунтів цими елементами призводить до втрати родючості ґрунту та зниження показників врожаю. Так, до культур, які чутливі до нестачі молібдену, відносять: зернові колосові, боби, цукровий буряк, томати, капусту, люцерну. Культури, чутливі до нестачі кобальту – це горох, квасоля, люцерна, конюшина [22–25]. Тому метою цього дослідження було встановлення здібності до накопичення металів намулами біоенергетичного комплексу з подальшою можливістю використання їх як добрив для сільськогосподарських рослин.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Відбір зразків намулів біоенергетичного комплексу здійснювали з

ланів фільтрації стічних вод із різної глибини: 1 – із поверхні (1м 5 см), 2 – з середини (~500 см) та 3 – з глибини (> 1500 см). Зразки попередньо висушували до постійної маси, а потім прожарювали за температури 150 °С для повного видалення адсорбованої та оклюдованої води. Розкладання прожарених проб намулу здійснювали у концентрованій нітратній кислоті густиною 1,53 г/см³ марки «х.ч». Рухливі форми металів було встановлено з використанням кислотної екстракції у 10 % HNO₃ з вологих зразків. Для аналітичного контролю вмісту металів застосовано наступні методи аналізу: вміст важких металів оцінювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії згідно міжнародного стандарту ISO 8288 «Визначення кобальту, нікелю, міді, цинку, кадмію і свинцю» та методики «Визначення елементів атомно-абсорбційним спектрометричним (ААС) методом», рН-потенціометрією; натрій та калій – з використанням полуменевої спектрометрії. Результати вимірювань надано за даними аналізу середньої проби (кількість зразків у середній пробі – 12). Порівняння отриманих результатів проводили за національними стандартами [4,5] ГДК у ґрунтах (табл.1)

Встановлені концентрації рухомих форм кобальту, цинку, міді, нікелю, мангану та свинцю були у 10 разів меншими за значення ГДК. А таких металів, як хром та ртуть, а також миш'як, не було виявлено (табл. 2). Таким чином, згідно значень ГДК хімічних речовин у ґрунті (табл. 1) всі досліджені зразки мають концентрацію значно нижчу значень ГДК для всіх важких металів, тому їх можна вважати екологічно безпечними.

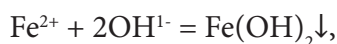
Таблиця 1
Table 1.**Значення ГДК хімічних речовин у ґрунтах [4–6]
The value of MPC of chemical substances in soils [4–6].**

Назва речовини	ГДК, мг/м ³
Ванадій	150
Кобальт (рухлива форма)	5,0
Заліза сульфат (у перерахунку на залізо)*	175
Манган, вилучений з:	
– чорнозему	700
– дерно-підзолистого ґрунту:	
pH= 4	300
pH= 5,1-5,9	400
pH= 6	500
Мідь (рухлива форма)	3,0
Нікель	4,0
Ртуть	2,1
Свинець	32
Свинець (рухлива форма)	6,0
Хром	6,0
Цинк	23
Миш'як	20
Рідкі комплексні добрива з додаванням мангану	80
Азотно-калійні добрива	120

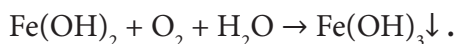
Таблиця 2
Table 2.**Концентрація рухливих форм важких металів у зразках намулів
Concentration of mobile forms of heavy metals in sludge samples.**

№	Результати визначення, мг/м ³									Вологість %
	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	
1	0.41±	0.44±	0.19±	390±	7.9±	0.71±	0.49±	0.49±	2.02±	74,29±
	0.03	0.02	0.05	3	0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01
2	0.20±	0.50±	0.81±	430± 3	7.2±	0.81±	0.56±	0.56±	2.07±	75,15±
	0.03	0.02	0.05		0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01
3	0.12±	0.11±	0.16±	630±	13.2±	0.12±	0.10±	0.10±	2.42±	37,05±
	0.03	0.02	0.05	3	0.1	0.02	0.06	0.07	0.03	0.01

Привертають увагу достатньо високі концентрації іонів заліза (табл. 2), яке бере участь у процесах фотосинтезу і дихання. Також залізо – це один із найбільш поширених елементів у природі. Входить до складу ферментів, які беруть безпосередню участь у синтезі хлорофілу в рослинах. За рахунок його швидкого окислення та відновлення залізо є невід'ємним компонентом багатьох ферментів класу оксидоредуктаз у рослинах. Залізо бере участь у метаболізмі сірки та азоту в рослинах. Це один із найважливіших мікроелементів, які необхідні рослинам. Культури, що чутливі до нестачі заліза: кукурудза, боби, картопля, капуста, томати, виноград, плодови і цитрусові, декоративні культури. Але за концентрацій іонів заліза понад 175 мг/м^3 можуть виникати токсичні реакції рослин, але з урахуванням наявності лужного середовища намулу ($\text{pH} - 8,6$) слід очікувати значного зниження концентрації рухливих іонів Fe^{2+} за рахунок утворення гідроксиду:



а з часом, внаслідок окиснення киснем повітря у водному середовищі, спостерігається перехід іонів Fe^{2+} до іонів Fe^{3+} та утворення нерозчинного у воді осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Наявність іонів міді у рослинах є привабливим фактором, тому що мідь входить до складу білків зелених клітин і відповідає за зв'язок енергії сонця. Як і цинк, активує ферменти класу оксидоредуктаз [26] і запобігає передчасному старінню клітин рослини, бере участь у метаболізмі білків і вуглеводів, істотно підвищує імунітет

рослини до грибкових і бактеріальних захворювань. Крім цього, $\text{Cu}(\text{II})$ активує утворення білка у зернових, цукру – у коренеплодів і вітаміну С у плодкових та овочевих культурах. Культури, що чутливі до нестачі міді: зернові колосові, рис, картопля, яблуна, груша і цитрусові, люцерна, зелені овочі.

Нікель є також незамінним компонентом ферменту уреази, який відповідає за гідроліз сечовини. Оброблення рослин сполуками нікелю підвищує активність уреази і запобігає накопиченню сечовини. Особливо чітко стимулюючий ефект іонів нікелю позначається на ефективності процесів фіксації азоту, тому боби особливо потребують цього елемента. Є дані стосовно захисних функцій нікелю – він може надавати фунгіцидний ефект, безпосередньо впливаючи на патогени при внесенні у ґрунти або стимулюючи захисні механізми рослин. Відомо про істотне підвищення врожайності картоплі, бобів і пшениці при використанні нікелю на кислих піщаних ґрунтах, бідних на магній, нікель і цинк. Як нікелеве добриво найчастіше використовують сульфат нікелю. Потреби в цьому елементі більшості однорічних рослин складають близько $0,5 \text{ кг/га}$ [16–19].

Подальший пошаровий аналіз встановив особливості накопичування деяких металів у намулі. Було встановлено, що саме поверхневий шар намулу має здатність до максимального накопичування кадмію (рис. 1). Також поверхневий та середній шар більш всього накопичують кобальт, мідь, нікель та свинець (рис. 2). Таким чином, верхній шар є найбільш небезпечним для використання.

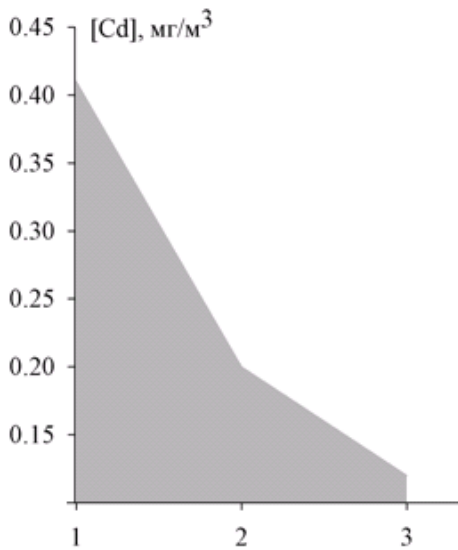


Рис.1. Накопичування кадмію шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 1. Accumulation of cadmium in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

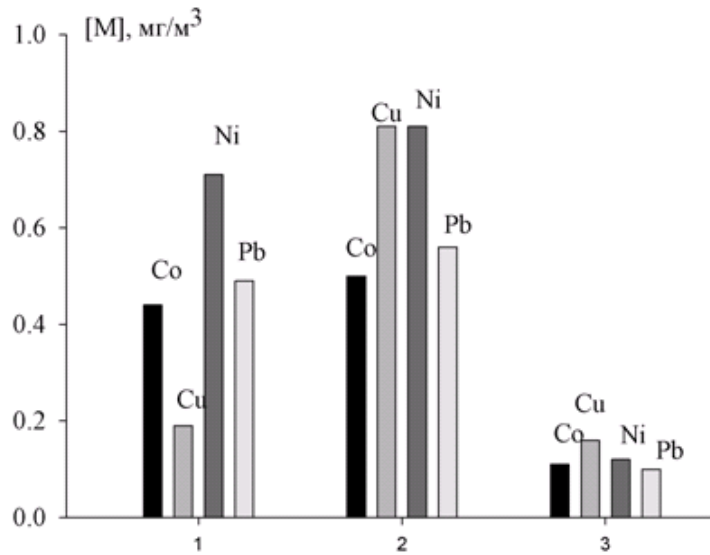


Рис. 2. Накопичування кобальту, міді, нікелю та свинцю шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 2. Accumulation of cobalt, copper, nickel and lead in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

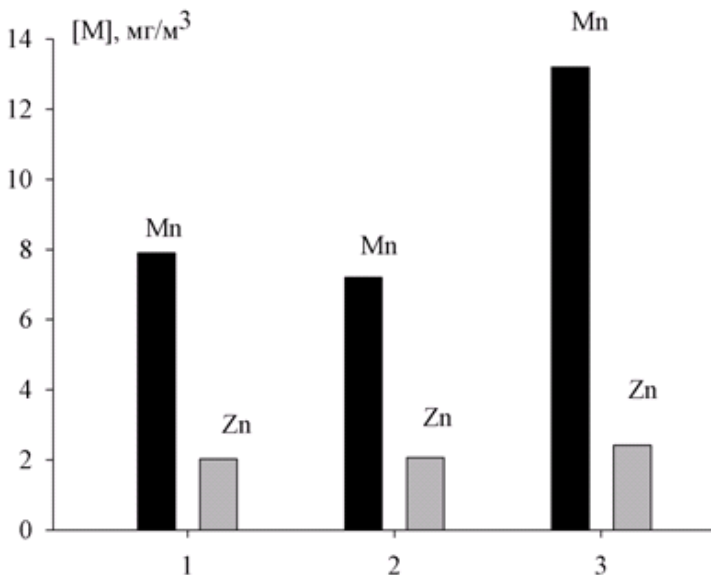


Рис. 3. Накопичування мангану та цинку шарами намулу: 1 – поверхневий шар; 2 – середній шар; 3 – глибокий шар

Fig. 3. Accumulation of manganese and zinc in sludge layers: 1 – surface layer; 2 – middle layer; 3 – deep layer.

Манган та цинк накопичується в найбільш глибокому шарі (рис. 3). Манган відповідає за транспорт енергії для процесу фотосинтезу, за окислення заліза в організмі рослин до нетоксичних сполук. Він є необхідним компонентом для синтезу вітаміну С, а також інтенсифікує накопичення цукру у коренеплодах цукрового буряка і білка у зернових культур. Крім цього, Mn відповідає за процес засвоєння азоту у рослинах і є активатором фотосинтезу після підмерзання рослин. Культури, чутливі до нестачі мангану: зернові колосові (пшениця, ячмінь, овес), кукурудза, горох, соя, картопля, цукровий буряк, вишня, цитрусові [27, 28].

Цинк – це каталізатор багатьох ферментних систем, що беруть участь у метаболізмі азоту, вуглеводів, фосфатів, а також синтезі ДНК. Є активатором ферментів, таких як карбоангідази, тріозофосфатдегідрогенази, пероксидази, оксидази, поліфенолоксидази та ін., запобігає передчасному старінню клітин. Він відповідає за синтез триптофа-

ну – основи ауксину, сприяє підвищенню жаро-, засухо- і морозостійкості рослин. Культури, особливо чутливі до нестачі цинку: кукурудза, соя, квасоля, хміль, картопля, льон, зелені овочі, виноград, яблуна і груша, цитрусові. Але присутність свинцю в досліджуваних зразках значно зменшує привабливість такого намулу як сировини для добрив [18]. Ці особливості треба враховувати для подальшого застосування цих намулів.

Також у зразках намулів зафіксовано наявність алюмінію у всіх випадках, та кремнію і титану у зразку № 3 (табл. 3).

Український та європейський нормативи поки що не регламентують наявність алюмінію та титану, але у США існують норми вмісту цих елементів (розчинні форми), і особливо це стосується алюмінію [29].

Аналіз вмісту калію та натрію у досліджуваних зразках намулу показав, що всі зразки мають перевищення по калію: зразок 1 – у понад 3 рази, зразок 2 – у понад 2 рази, зразок 3 – у понад 4 рази (Табл. 4).

Таблиця 3
Table 3.

Вміст алюмінію, кремнію і титану у зразку намулу
The content of aluminum, silicon and titanium in the sludge sample.

№ зразка	Результати визначення, % мас.		
	Al	Si	Ti
1	>0.3	–	–
2	>0.3	–	–
3	>0.3	>1.0	>0.03

Таблиця 4
Table 4.

Вміст калію та натрію в зразках намулу
Potassium and sodium content in sludge samples.

№ зразка	Результати визначення, мг/л	
	K	Na
1	39	12
2	31.2	15
3	22	5

Калій поряд із азотом і фосфором належить до головних елементів живлення рослин. Він, безумовно, є необхідним для всіх рослин, тварин і мікроорганізмів. Спроби замінити калій близькими до нього елементами (натрієм, літієм, рубідієм) виявилися безрезультатними. Критичний період у засвоєнні калію рослинами припадає на перші 15 днів після появи сходів. Період максимального засвоєння, як правило, збігається з періодом інтенсивного приросту біологічної маси. В одних рослин надходження калію закінчується вже до фази повного цвітіння (льон), або до цвітіння – початку молочної стиглості (зернові і зернобобові). В інших рослин поглинання калію більш розтягнуте і відбувається упродовж всього вегетаційного періоду (картопля, цукровий буряк, капуста). На відміну від азоту і фосфору, вміст калію більший у вегетативних органах рослин, ніж у репродуктивних. Наприклад, у соломі більшості злаків калію більше майже в 2 рази, а в стеблах кукурудзи – в 5 разів більше, ніж у зерні. Тому винесення K_2O з нетоварною частиною урожаю, як правило, вище, ніж з товарною (за винятком зернобобових). Калієлюбні культури – цукровий і кормовий буряк, картопля, овочі – споживають цей елемент значно більше, ніж зернові і зернобобові культури, льон і багаторічні трави. Також багато калію споживає соняшник. У співвідношенні N : P : K у калієфілів переважає калій (2,5–4,5 : 1 : 3,5–6), а в зернових культурах – азот (2,5–3 : 1 : 1,5–2,2) [19–22, 27, 28].

Аналіз хімічного складу рослин показав, що кількість натрію в культурах приблизно дорівнює кількості калію, тому слід визнати натрій таким самим повноправним

макроелементом, як калій, кальцій, сірка, фосфор, азот і магній. Кількість натрію в рослинах знаходиться в межах 0,001–4% (від сухої маси). Серед польових культур, що містять найбільшу кількість цього макроелемента, можна виділити всі види буряка (цукровий, кормовий, столовий), кормову моркву, турнепс, люцерну, капусту і цикорій. З урожаєм кормового буряка з ґрунту виноситься натрію до 300 кг/га. Для цукрового буряка цей показник дещо менший – до 170 кг/га.

Валовий вміст натрію в ґрунтах складає ~1,3%. Основні його запаси представлено різними силікатними, важкорозчинними мінералами – він зосереджений переважно в кристалічних решітках первинних мінералів (різновиди натрій-вмісних польових шпатів, слюди тощо). В обмінному положенні в ґрунтовому розчині натрій входить до складу водорозчинних солей (карбонат натрію, гідрокарбонат натрію, сульфат натрію, хлорид натрію, нітрат натрію). Завдяки високій розчинності і рухливості натрій легко виноситься з ґрунтів за умови достатньої вологості. У разі посушливих кліматичних умов цей елемент накопичується в ґрунті, викликаючи його засолення. Існує поширена думка, що при обробленні ґрунтів немає необхідності додавати натрій, оскільки його в природі є в достатку. Але деякі культури (буряк) добре сприймають підгодівлю натрій-вмісними добривами. Нестачу Na можуть також відчувати рослини, які вирощують за гідропонною технологією на штучних субстратах, або горшкові культури, які вирощують у регіонах із маломінералізованими водами. У цих випадках єдине джерело поповнення дефіциту цього макроелемента – натрієві

добрива. При цьому слід враховувати деякі особливості взаємодії їхніх компонентів. Так, вміст натрію в рослинах значно підвищується при підгодівлі їх азотними добривами за відсутності калійних. Фосфор майже не здійснює впливу на кількість натрію в культурах, але в комплексі з азотом здатний підвищити його, а в разі дефіциту азоту – знизити. Калійні добрива можуть призвести до значного зниження вмісту натрію. Для підвищення вмісту натрію в рослинах рекомендують вносити до ґрунтів натрієву селітру. Практикують також підгодівлю культур низькопроцентними калійними солями [1, 2].

ВИСНОВКИ. Визначене значення вмісту токсичних металів (кадмію, свинцю та ртуті) в намулі біоенергетичного комплексу менше на порядок за значення ГДК, а наявність комплексу мікроелементів, заліза, кальцію, магнію та натрію в намулах робить їх привабливими для використання як сировини для виробництва органо-мінеральних добрив для вирощування достатньо широкого спектра сільськогосподарських та декоративних культур. Розподіл накопичення важких металів, особливо кадмію та свинцю, встановив, що максимальне накопичення кадмію та нікелю спостерігають у поверхневому шарі намулу, свинцю – у середньому шарі намулу, а мангану – у глибинному (понад 1500 м) шарі. Таким чином, глибинний шар є найбільш безпечним для використання його як сировини для виробництва добрив. Але наявність кадмію та свинцю, що мають кумулятивні властивості, у всіх шарах намулу є фактором ризику використання намулу як добрив для культур, які будуть використовувати у харчовому призначенні, але можуть застосовувати

і для вирощування технічних культур та декоративних рослин. Також присутність алюмінію та титану у складі намулу потребує більш детальнішого дослідження. Остаточне рішення є можливим тільки після проведення польових випробувань із наступним аналітичним контролем продукції та ґрунту після збору врожаю.



Автори висловлюють подяку агропромислового комплексу «Астарта» за фінансову підтримку досліджень.

FEATURES OF THE ACCUMULATION OF METAL IONS IN SLUDGES OF THE BIO-ENERGY COMPLEX

K.D. Pershina¹, A.V. Rak¹, O.Gayday¹, O.V.Boychuk¹

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail:Pershina@ionc.kiev.ua

A study of the accumulation of metal ions in the sludge of the bioenergy complex after burning the plant's raw materials was carried out. The value of the content of toxic metals (cadmium, lead, and mercury) is less than an order of magnitude than the MPC for soils. The presence of a complex of trace elements, iron, calcium, magnesium, and sodium in sludge makes them attractive for use as raw materials for production of organic-mineral fertilizers for the cultivation of a sufficiently

wide range of agricultural and ornamental crops. It was studied that distribution of heavy metals in sludge of the filtration fields in different depths : 1 – from the surface (1–5 cm), 2 – from the middle (~500 cm) and 3 – from a depth > 1500 cm. The distribution of metal's ions accumulation established that the maximum content of cadmium and nickel observed in the surface layer of silt, lead in the middle layer, and manganese in the deep (more than 1500 m) layer. Such distribution of heavy metals shows, that the maximum concentration of cadmium and lead takes place in the surface layer of silt, lead in the middle layer, and manganese in the deep (more than 1500 m) layer. Thus, the deep layer is the safest to use as a raw material in production of fertilizers. But the presence of cadmium and lead, which have cumulative properties, in all layers of sludge is a risk factor for using sludge as fertilizers for crops that will be used for food purposes but can be use for growing technical crops and ornamental plants. Also, the presence of aluminum and titanium in the composition of the sludge requires a more detailed study. The final decision is possible only after conducting field tests, with subsequent analytical control of products and soil after harvesting.

Key words: metal ions, bioenergy complex, sludge, fertilizers, lead, cadmium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / За ред. А. І. Фатєєва, Я. В. Пашенка. Харків, 2003. С. 11.
2. Hang RT (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida.
3. Shanks JB, Gouin FR (1989). Compost value to ornamental plants. P.120–121. The Biocycle guide to composting Municipal Wastes. *The J.G press Emmanus, P.A.*
4. Список № 4 ОБРД забруднюючих речовин, затвердженого наказом МОЗ України від 23.02.2000 р. № 30.
5. Почвы. Термины и определения: ГОСТ 27593-88: 1988. [Чинний від 1988-06-30]. М.: Стандатартинформ, 2006. 11 с.
6. Охорона природи. Ґрунти. Класифікація хімічних речовин для контролю забруднень: ГОСТ 17.4.1.02-83:1983. [Чинний від 1985-01-01]. Издательство стандартов № 1984, ИПК, 1984. 4 с.
7. Ekong E.B., Jaar B.G., Weaver V.M. Lead-related nephrotoxicity: A review of the epidemiologic evidence. *Kidney Int.* 2006. 70. P. 2074–2084.
8. Goyer R.A. Lead Toxicity: Current Concerns. *Environ. Health Persp.* 1993; 100: P. 177–187.
9. Navas-Acien A., Guallar E., Silbergeld E.K., Rothenberg S.J. Lead exposure and cardiovascular disease: A systematic review. *Environ. Health Perspect.* 2007. 115. P. 472–482. doi: 10.1289/ehp.9785.
10. Klaassen C.D., Liu J., Choudhuri S. Metallothionein: An intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol.* 1999. 39. P. 267–294. doi: 10.1146/annurev.pharmtox.39.1.267.
11. Klaassen C.D., Liu J., Diwan B.A. Metallothionein protection of cadmium toxicity. *Toxicol. Appl. Pharm.* 2009. 238. P. 215–220. doi: 10.1016/j.taap.2009.03.026.
12. Patrick L. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and cadmium toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2003. 8. P. 106–128.
13. Chiou H.Y., Hsueh Y.M., Liaw K.F., Horng S.F., Chiang M.H., Pu Y.S., Lin J.S., Huang C.H.,

- Chen C.J. Incidence of internal cancers and ingested inorganic arsenic: A seven-year follow-up study in Taiwan. *Cancer Res.* 1995. 55. P. 1296–1300.
14. Hartley W., Lepp N.W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci. Total Environ.* 2008. 390: P. 35–44. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.021.
15. Rahman M.A., Rahman M.M., Reichman S.M., Lim R.P., Naidu R. Heavy metals in Australian grown and imported rice and vegetables on sale in Australia: Health hazard. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2014. 100. P. 53–60. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.024.
16. Gaetke L.M., Chow C.K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology.* 2003. 189. P. 147–163. doi: 10.1016/S0300-483X(03)00159-8.
17. Harmanescu M., Alda L.M., Bordean D.M., Gogoasa L., Gergen L. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area, a case study: Banat County, Romania. *Chem. Cent. J.* 2011. 5. P. 64–73. doi: 10.1186/1752-153X-5-64.
18. Alexander P.D., Alloway B.J., Dourado A.M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environ. Pollut.* 2006. 144. P. 736–745. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.001.
19. Zhu F., Fan W., Wang X., Qu L., Yao S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food Chem. Toxicol.* 2011. 49. P. 3081–3085. doi: 10.1016/j.fct.2011.09.019.
20. Hu J., Wu F., Wu S., Cao Z., Lin X., Wong M.H. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an *in vitro* gastrointestinal model. *Chemosphere.* 2013. 91. P. 455–461. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.066.
21. Yang Y., Zhang F.S., Li H.F., Jiang R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. *J. Environ. Manag.* 2009. 90. P. 1117–1122. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.05.004.
22. Фурдичко О.І. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище / О. І. Фурдичко, В. П. Славова, А. П. Войцицький. К.: Основа, 2008. 360 с.
23. Atanassov I. New Bulgarian soil pollution standards/ I. Atanassov// *Bulg. J. Agric. Sci.* – 2008. 14. P. 68–75.
24. Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України/ за ред. Е. Я. Жовинського, І. В. Кураєвої. К: Альфа-реклама, 2012. 156 с.
25. Food and Agriculture Organization of United Nations: *Worlds Fertilizer Trends and Outlook to 2018.* Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome (2015).
26. Akbar H., Sedzro D. M., Khan M., Bellah S. F., & Billah S. S. (2018). Structure, function and applications of a classic enzyme: Horseradish peroxidase. *J. Chem. Environ. Biol. Eng.* 2. P. 52–59.
27. Guidi C. Relation between organic matter of sewage sludge and physicochemical properties of soil. In: L'Hermite P. et al. (eds.), *Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge*, Springer Netherlands (1981). P. 530–544.
28. Малиш Н. Важкі метали у ґрунтах: стаття / Н. Малиш. Вісник НАУ. 2009.
29. Cieślak M.B., Namieśnik J., Konieczka P.: Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* 2015. 90. P. 1–15.

REFERENCES

1. Pashchenka Ya.V., Fatieieva A. I. Fonoviі vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy. Za red. Kharkiv. 2003. 11.
2. Hang RT (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis, Boca Raton,-

- Florida (1993). The Practical Handbook of Compost Engineering, Lewis, Boca Raton, Florida.
- Shanks J.B., Gouin F.R. Compost value to ornamental plants. The Biocycle guide to composting Municipal Wastes. *The J.G press Emmanuel, P.A.* 1989. 120–121.
 - Spisok № 4 OBRD zabrudnuiuchykh rehovyn, zatverdzenoho nakazom MOZ Ukrainy vid 23.02.2000 p. № 30.
 - Pochvi. Termyni y opredeleniya: GOST 27593-88: 1988. [Chynnyi vid 1988-06-30]. M.: Standartynform, 2006. 11.
 - Okhorona pryrody. Grunty. Klasyfikatsiia khimichnykh rehovyn dlia kontroliu zabrudnen: GOST 17.4.1.02-83:1983. [Chynnyi vid 1985-01-01]. Yzdatelstvo standartov № 1984, YPK, 1984. 4.
 - Ekong E.B., Jaar B.G., Weaver V.M. Lead-related nephrotoxicity: A review of the epidemiologic evidence. *Kidney Int.* 2006. **70**: 2074–2084.
 - Goyer R.A. Lead Toxicity: Current Concerns. *Environ. Health Persp.* 1993. **100**: 177–187.
 - Navas-Acien A., Guallar E., Silbergeld E.K., Rothenberg S.J. Lead exposure and cardiovascular disease: A systematic review. *Environ. Health Perspect.* 2007. **115**: 472–482. doi: 10.1289/ehp.9785.
 - Klaassen C.D., Liu J., Choudhuri S. Metallothionein: An intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annu. Rev. Pharmacol.* 1999. **39**: 267–294. doi: 10.1146/annurev.pharmtox.39.1.267.
 - Klaassen C.D., Liu J., Diwan B.A. Metallothionein protection of cadmium toxicity. *Toxicol. Appl. Pharm.* 2009. **238**: 215–220. doi: 10.1016/j.taap.2009.03.026.
 - Patrick L. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and cadmium toxicity. *Altern. Med. Rev.* 2003. **8**: 106–128.
 - Chiou H.Y., Hsueh Y.M., Liaw K.F., Horng S.F., Chiang M.H., Pu Y.S., Lin J.S., Huang C.H., Chen C.J. Incidence of internal cancers and ingested inorganic arsenic: A seven-year follow-up study in Taiwan. *Cancer Res.* 1995. **55**: 1296–1300.
 - Hartley W., Lepp N.W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci. Total Environ.* 2008. **390**: 35–44. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.021.
 - Rahman M.A., Rahman M.M., Reichman S.M., Lim R.P., Naidu R. Heavy metals in Australian grown and imported rice and vegetables on sale in Australia: Health hazard. *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 2014. **100**: 53–60. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.11.024.
 - Gaetke L.M., Chow C.K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology.* 2003. **189**: 147–163. doi: 10.1016/S0300-483X(03)00159-8.
 - Harmanescu M., Alda L.M., Bordean D.M., Gogoasa L., Gergen L. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area, a case study: Banat County, Romania. *Chem. Cent. J.* 2011. **5**: 64–73. doi: 10.1186/1752-153X-5-64.
 - Alexander P.D., Alloway B.J., Dourado A.M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environ. Pollut.* 2006. **144**: 736–745. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.001.
 - Zhu F, Fan W., Wang X., Qu L., Yao S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food Chem. Toxicol.* 2011. **49**: 3081–3085. doi: 10.1016/j.fct.2011.09.019.
 - Hu J., Wu F., Wu S., Cao Z., Lin X., Wong M.H. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an *in vitro* gastrointestinal model. *Chemosphere.* 2013. **91**: 455–461.

- doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.066.
21. Yang Y., Zhang F.S., Li H.F., Jiang R.F. Accumulation of cadmium in the edible parts of six vegetable species grown in Cd-contaminated soils. *J. Environ. Manag.* 2009. **90**: 1117–1122. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.05.004.
 22. Furdychko O.I., Slavov V.P., & Voitsytskyi A.P. Normuvannia antropohennoho navantazhenia na navkolyshnie pryrodne seredovyshche. *K.: Osnova.* 2008. 360.
 23. Atanassov I. New Bulgarian soil pollution standards. *Bulg. J. Agric. Sci.* 2008. **14**: 68–75.
 24. Zhovynskyi E.Ia., Kuraieva I.V. Ekoloheo-khimichni doslidzhennia obektiv dovkillia Ukrainy. *K: Alfa-reklama.* 2012. 156.
 25. FAO F. World fertilizer trends and outlook to 2018. *Food and Agriculture Organization of the United Nations. Reporte.* 2015.
 26. Akbar H., Sedzro D.M., Khan M., Bellah S.F., & Billah S.S. Structure, function and applications of a classic enzyme: Horseradish peroxidase. *J. Chem. Environ. Biol. Eng.* 2018. **2**: 52–59.
 27. Guidi, G. Relationships between organic matter of sewage sludge and physico-chemical properties of soil. In *Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge Springer, Dordrecht.* 1981. 530–544.
 28. Malysh N. Vazhki metaly u hruntakh: stattia. *Visnyk NAU.* 2009. 67–71.
 29. Ciešlik M.B., Namieśnik J., Konieczka P. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* 2015. **90**: 1–15.

Стаття надійшла 16.11.2022.