

## ЕКОСОРБЕНТ НА ОСНОВІ РОСЛИНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦІЇ КАДМІЮ У ГРУНТАХ

Хохлов А.В., Хохлова Л.Й., Ковтун М.Ф.

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова, 13, 03164, м. Київ

techsorb@gmail.com, lkhokhlova@ukr.net,

khokhlova.lyudmila@gmail.com, mariakovtun96@gmail.com

Забруднення сільськогосподарських угідь важкими металами може призвести до підвищеного впливу на людину токсичних металів через передачу харчового ланцюга. У статті висвітлено результати досліджень фізико-хімічних, сорбційних та детоксикувальних властивостей відносно кадмію (Cd) модифікованих екосорбентів на основі рослинних матеріалів. Детоксикація кадмію сприяє відновленню ґрунтів, підвищенню їх продуктивності, отримання високоякісної та екологічно безпечної аграрної продукції. Запропоновано використання модифікованого сіркою біовугілля з лушпиння рису для створення активного сорбційного детоксиканту важких металів. Спосіб отримання сіркомісного біовуглецевого екосорбенту з рисового лушпиння являє собою одностадійний піроліз сировини спільно з сіркомісними реагентами при температурі 350–400 °С. Як модифікатор використовували тиосульфат натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . На основі отриманих результатів розраховано фізико-хімічні параметри процесу піролізу вихідної сировини та визначено оптимальні умови отримання та модифікації вуглецевого матеріалу. Результатом є сірко-модифіковане біовугілля. Аналіз отриманих зразків сорбенту показав наявність на його поверхні 23–35% зв'язаної сірки. Сіркомісний біовуглецевий сорбент (біовугілля) має здатність міцно зв'язувати іони Cd (II) на поверхні сорбенту в нерозчинну сульфідну форму, нейтралізуючи їх у водному та ґрунтовому середовищах. Отриманий екосорбент має термостійкість і механічну міцність. Екосорбент не містить компонентів, які можуть переходити у воду під час використання. У вегетативних дослідженнях ефективності екосорбенту використано фітоіндикатор металів – овес (*Avena sativa* L.). Встановлено, що екосорбенти на основі модифікованого сіркою біовугілля з рисового лушпиння можуть бути використані як ефективний, доступний, екологічно чистий і недорогий сорбційний матеріал для детоксикації іонів кадмію в ґрунтах. *Ключові слова:* адсорбція, важкі метали, рисове лушпиння, піроліз, біовугілля, сульфідні, детоксикація.

### **Ecosorbent based on vegetable raw materials for cadmium detoxification in soils. Khokhlov A., Khokhlova L., Kovtun M.**

Contamination of agricultural land with heavy metals can lead to increased human exposure to toxic metals through food chain transmission. The article highlights the results of research into the physicochemical, sorption and detoxification properties of modified ecosorbents based on plant materials in relation to cadmium (Cd). Cadmium detoxification contributes to the restoration of soils, increasing their productivity, obtaining high-quality and ecologically safe agricultural products. The use of sulfur-modified biochar from rice husks to create an active sorption detoxifier of heavy metals is proposed. The method of obtaining a sulfur-containing biocarbon ecosorbent from rice husk is a one-stage pyrolysis of raw materials together with sulfur-containing reagents at a temperature of 350–400 °C. Sodium thiosulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  was used as a modifier. Based on the obtained results, the physicochemical parameters of the pyrolysis process of the raw material were calculated and the optimal conditions for obtaining and modifying the carbon material were determined. The result is sulfur-modified biochar. Analysis of the obtained sorbent samples showed the presence of 23–35% bound sulfur on its surface. Sulfur-containing biocarbon sorbent (biochar) has the ability to firmly bind Cd (II) ions on the surface of the sorbent in an insoluble sulfide form, neutralizing them in water and soil environments. The resulting ecosorbent has heat resistance and mechanical strength. Ecosorbent does not contain components that can pass into water during use. A phytoindicator of metals – oats (*Avena sativa* L.) was used in vegetative studies of the efficiency of the ecosorbent. It has been established that ecosorbents based on sulfur-modified biochar from rice husk can be used as an effective, affordable, environmentally friendly and inexpensive sorption material for detoxification of cadmium ions in soils. *Key words:* adsorption, heavy metals, rice husk, pyrolysis, biochar, sulfides, detoxification.

**Постановка проблеми.** Хімічні елементи та їхні сполуки потрапляючи в ґрунт зазнають ряд перетворень, розсіюються або накопичуються в ньому. Ґрунт, забруднений важкими металами становить реальну небезпеку для здоров'я людей та навколишнього середовища. Методи очищення залежать від рівня забруднення ґрунтів залишковими кількостями та для різних регіонів мають специфічні відмінності. Впровадження новітніх технологій очищення та відновлення забруднених важкими металами ґрунтів мають першорядне значення для економічного і соціального розвитку країни. Встановлено, що в ґрунтах діють механізми, які призводять до трансформації техноген-

них потоків, зв'язування ксенобіотиків в малорухоми і недоступні для рослин форми. Проте, діють ці механізми в певних межах. Тому екологічна ситуація, що обумовлена техногенним впливом на ґрунти, може змінюватися від сприятливої до катастрофічної. В даний час розроблені численні способи отримання сорбентів, застосування яких дозволяє повертати в природний обіг очищений ґрунт. Ефективність застосування сорбентів для очищення забруднених важкими металами ґрунтів визначається головним чином їх сорбційною активністю. Залучення нових типів сорбентів з відновлюваної сировини, зокрема сільськогосподарських відходів, з метою отримання активних сорбентів для

детоксикації важких металів в ґрунтах актуально як в науковому, так і практичному відношенні.

**Актуальність досліджень.** Актуальним є спільне рішення двох завдань: екологічної – утилізація рисового лушпиння і технологічної – виробництво ефективних сорбентів для вирішення екологічних завдань. Метою досліджень було дослідити можливість отримання вуглецевого модифікованого сіркою ексорбенту з рисового лушпиння для міцного зв'язування важких металів і їх детоксикації в ґрунтах, оцінити ефективність дії ексорбента для знешкодження токсичного кадмію в прикореневому шарі ґрунту.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Наявність підвищених концентрацій важких металів у потоках відходів створює проблеми для відновлення навколишнього середовища. Кадмій, маючи надзвичайно високу токсичність, легко пересувається у ґрунтах, швидко засвоюється і накопичується у рослинах. Внаслідок значної акумуляції у них кадмію спостерігається почервоніння і хлороз листків, стебел, черешків. Для ґрунтів встановлено ГДК в нашій країні – 3 мг/кг для валових форм і 0,7 мг/кг – для рухомих [1–3]. Більш інтенсивно надходить Cd у рослини на кислих ґрунтах і значно менше на нейтральних і лужних.

Для очищення екосистем від важких металів існують різні методи. Серед заходів детоксикації надлишку важких металів у ґрунті можна виділити такі як, вапнування ґрунту. Встановлено, що при рН 6,5 спостерігається найменша розчинність важких металів. Вапно значно знижує надходження кадмію в рослини. Застосування гною, торфу, органіко-мінеральних компонентів та інших дозволяє використовувати властивість багатьох органічних сполук до комплексоутворення з важкими металами. Утворені металоорганічні комплекси є малорухомими. Використання органічних добрив збагачує ґрунти органічним вуглецем і елементами мінерального живлення рослин. Значну здатність до детоксикації важких металів мають фосфорні добрива, що розглядається як один з важливих заходів інактивації надлишкових важких металів. Для детоксикації надлишку важких металів у ґрунті ефективним є використання цеолітів як природних, так і штучних. Слід зазначити, що це відноситься до металів, що знаходяться у ґрунтового розчині у вигляді катіонів [3]. Глибина проникнення важких металів у забруднених ґрунтах звичайно не перевищує 20 см, проте при сильному забрудненні вони здатні проникати на глибину до 160 см. Найбільшою міграційною здатністю характеризуються Hg і Zn, які, як правило, рівномірно розподіляються у шарі ґрунту на глибині 0–20 см. Pb частіше накопичується у поверхневому шарі (0–2,5 см), Cd займає проміжне положення між ними. Форми знаходження важких металів у ґрунті різні. В ґрунтового розчині – у формі вільних катіонів і асоціатів з компонентами розчину; у твердій

частині ґрунтової маси – у формі обмінних катіонів і їхніх заряджених комплексних сполук, адсорбованих на поверхні ґрунтових часточок; у вигляді ізоморфних домішок у структурах глинистих мінералів. Кадмій, в основному, знаходиться в обмінній формі, а з оксидами заліза зв'язана лише невелика його кількість.

Очищення ґрунтів має певні складності. Фізичне видалення ґрунту є найдавнішим методом рекультивациі забрудненого ґрунту. Спосіб передбачає повне видалення забруднень і відносно швидке очищення забрудненої ділянки ґрунту [4]. До недоліків можна віднести те, що забруднення просто переміщується в інше місце, де необхідно контролювати стан забрудненого ґрунту. Також під час видалення та транспортування забрудненого ґрунту є ризик поширення забрудненого ґрунту та частинок пилу.

Інші методи очищення ґрунту від важких металів, включаючи хімічне осадження, окислення або відновлення, фільтрацію, іонний обмін, зворотний осмос, мембранну технологію, випаровування та електрохімічну обробку, практично є неефективними якщо концентрація важких металів становить менше 100 мг/л [5–6]. Більшість солей важких металів знаходяться розчиненими у воді та стічних водах, де їх фізичними методами неможливо розділити. Біологічні методи, такі як біосорбція або біоаккумуляція для видалення важких металів, є альтернативою фізико-хімічним методам. Одним із можливих методів є електромеліорація [7]. Вилуговування важких металів за межами ґрунтового профілю водою є неефективним через їх низьку розчинність та значну міцність зв'язку в ґрунтового поглинаючому комплексі [8]. Можливе очищення ґрунту від важких металів промиванням розчинами поверхнево-активних речовин або розчинами, що містять сильні окислювачі. При вилугованні вміст важких металів (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu, As) зменшується на 85–95%.

Задовільні результати при очищенні ґрунту від важких металів має фітоекстракція. Деякі види рослин (індійська гірчиця, люцерна та інш.) можуть поглинати важкі метали і концентрувати їх у своїй біомасі. Рекультивациа ґрунтів або їх очищення від забруднення рослинами є екологічно безпечним та прогресивним методом [9–11]. Але, очищення ґрунтів від важких металів вирощуванням рослин – фіто-меліорантів вимагає їх повного видалення з ґрунту до закінчення цвітіння та відмирання нижнього листя з подальшою утилізацією. Крім того, для ефективного видалення важких металів із ґрунту необхідно передбачити кілька циклів вирощування культур фіто-меліорантів. Зола, отримана після спалювання, вважається небезпечним відходом і потребує утилізації. Показано, що при вирощуванні на забруднених ґрунтах, навіть фіто-меліорантів-гіперакумулятивів, вміст таких металів, як свинець, кадмій та мідь у зразках рослин на надземній частині не перевищує 1,2; 0,5–1 і 10–12 мг/г сухої маси відповідно [12].

Існують і біологічні заходи, що діють у тому ж напрямку. До них відноситься вирощування толерантних культур чи сортів, технічних і лісових культур, розведення квітів. Як надзвичайний захід пропонується створення нового орного горизонту як за рахунок плантажної оранки, що забезпечує захоплення шару на глибині 40–50 см і вивертання на поверхню підорного незабрудненого, так і шляхом створення насипної товщі за рахунок ґрунту, привезеного з незабрудненої території. Можливе також видалення токсичного шару і розміщення на його місці чистого ґрунту. Важкі метали, що потрапили у ґрунт, перш за все їхня мобільна форма, підлягають різним трансформаціям. Один з основних процесів, що впливають на їхню частку у ґрунті є закріплення гумусом. Міграційні можливості при цьому в основному знижуються.

Важливе місце в комплексі заходів, спрямованих на ліквідацію техногенного забруднення, займають сорбційні методи очищення ґрунтів. Сорбенти на основі активованого вугілля, цеолітів, природних матеріалів і мінералів з високою ємністю катіонного обміну можуть бути використані для очищення екосистем від важких металів. Зв'язування їх рухомих форм у важкорозчинні сполуки (сульфіди, карбонати, фосфати, гідроксиди тощо) на поверхні сорбентів при внесенні в ґрунт сприяє зниженню токсичності важких металів. Залежно від рівня забруднення та призначення ґрунту існують різні способи здійснення сорбційної обробки. У разі незначного забруднення сільськогосподарських ґрунтів сорбенти вносяться на глибину родючого шару і, як правило, не підлягають видаленню з обробленого ґрунту.

Рослинні відходи – перспективний відновлюваний природний матеріал для створення екосорбентів. Перетворення цих відходів на сорбційно-активні матеріали одночасно дозволяє отримувати життєво важливі матеріали, такі як активоване вугілля, та вирішує проблему забруднення навколишнього середовища сільськогосподарськими відходами. Біовугілля – це пірогенний чорний вуглець, отриманий у результаті термічної деградації (піролізу) багатого вуглецем біомаси в безкисневому середовищі. В останні роки біовугілля привернуло все більшу увагу через його багатofункціональність, включаючи поглинання вуглецю та підвищення родючості ґрунту [13].

Кілька останніх публікацій надали докази чудової здатності біовугілля іммобілізувати органічні та неорганічні токсиканти у системах ґрунту та води [14]. У той час як більшість органічних забруднювачів піддаються біологічному розкладанню, неорганічні забруднювачі, в основному важкі метали, не піддаються біологічному розкладанню і можуть передаватися по харчовому ланцюгу шляхом біоаккумуляції. Біовугілля все більше розглядається як альтернативний агент у технологіях зниження токсичності важких металів у довкіллі.

**Мета роботи.** Дослідження фізико-хімічних, сорбційних та детоксикаційних властивостей модифікованих екосорбентів на основі рослинної сировини для зниження токсичної дії важких металів у ґрунтах. Термообробкою в безкисневій атмосфері отримання аморфізованого біовугілля з рисового лушпиння та сірко-модифікованого біовугілля. Детоксикація накопичених у ґрунтах важких металів (кадмію) з метою їх відновлення, підвищення продуктивності та отримання високоякісної та екологічно безпечної аграрної продукції. Використанням природної, екологічно чистої сировини розроблено активний екологічний сорбент – детоксикант.

**Матеріали та методи досліджень.** Об'єктами дослідження були: вихідне рисове лушпиння; піролізоване лушпиння – біовугілля; біовугілля, модифіковане сіркою. Рисове лушпиння містить: лігнін – 0,5%; целюлоза – 48,2%; геміцелюлоза – 35,1%; речовини, нерозчинні у воді – 2,6%. Результати досліджень показують, що термічна обробка рисового лушпиння без доступу кисню повітря супроводжується руйнуванням целюлози та лігніну та одержанням з них вуглецевого матеріалу (біовугілля).

Виходячи з хімічного складу рисового лушпиння, даний матеріал слід вважати природним кремнійорганічним з'єднанням. Технологія переробки рисового лушпиння передбачає отримання цільової товарної продукції. Технологічний процес отримання товарної продукції з рисового лушпиння включає в себе ряд операцій, пов'язаних з фізико-хімічними перетвореннями. Необхідність в операціях, пов'язаних з механічним впливом, таких як подрібнення і класифікація відсутня, тому що рисове лушпиння має гранулометричний склад, що забезпечує оптимальну термічну обробку в безкисневій атмосфері. Якщо рисове лушпиння, що надходить в реактор, має природну вологість приблизно 10%, необхідність в попередньому проведенні операції сушки сировини недоцільна. Певні умови піролізу підбираються залежно від необхідності отримання того чи іншого продукту. Для виробництва біовугілля повільний піроліз дозволяє отримати максимальну кількість біовугілля. Піроліз при високих температурах (звичай вище 700 °С) не підходить для отримання біовугілля, оскільки виходить невелика кількість біовугілля. За своєю структурою біовугілля належить до класу вуглецевих речовин із характерною будовою. Елементи Н, О, N, Р і S входять в структуру як гетероатоми, що пояснює реакційну здатність біовугілля.

У даній роботі вивчено особливості отримання та хімічної модифікації біовугілля. Структурним елементом карбонізованої речовини є атомна сітка полімеризованого вуглецю. Наявність у біовугілля мікро- та мезопор зумовлює його високу внутрішню питому поверхню. Властивості поверхні поверхні вуглецевого матеріалу оцінювали за загальноприйнятими методиками визначення показників: питомої поверхні; вміст кислотних і карбоксильних груп.

На основі отриманих результатів розраховано фізико-хімічні параметри процесу піролізу сировини та визначено оптимальні умови отримання вуглецевого матеріалу. При дослідженні структурно-пористих, сорбційних та іонообмінних властивостей вихідної та піролізованої лігноцелюлозної біомаси використовували як традиційні, так і спеціальні методи.

Характеристики пористої структури (питома поверхня, загальний обсяг пір, діаметр пір) визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту. Питому поверхню зразків вуглецевого матеріалу з рослинних відходів, одержаних піролізом, контролювали за величиною адсорбції йоду. Максимальне значення питомої поверхні біовугілля за умов піролізу рисового лушпиння досягало 450 м<sup>2</sup>/г. Питому поверхню та обсяг пор визначають за ізотермою адсорбції-десорбції азоту. Питома поверхня характеризує площу поверхні адсорбенту, де здатні адсорбуватися адсорбати молекулярної природи. Характеристика важлива для порівняння різних адсорбентів між собою, а також для оцінки поглинаючої здатності адсорбенту. Об'єм пор характеризує доступний обсяг пор адсорбенту, в якому адсорбати здатні абсорбуватися. Метод визначення статичної обмінної ємності полягає у визначенні кількості іонів, поглинутих із постійного обсягу робочого розчину на одиницю маси сорбенту.

Сорбційні досліді проводили в статичних умовах на розчинах Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O та водних витяжках із ґрунтів, забруднених іонами важких металів.

Питома поверхня та об'єм пор визначаються за ізотермою адсорбції-десорбції азоту при 77К. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вимірювали за допомогою газоадсорбційного аналізатора AUTOSORB-6B (Quantachrome, США). Параметри пористої структури розраховували за програмою AUTOSORB-1 (Quantachrome, США).

Модифікація біовугілля сіркою дає можливість отримати сірковмісне біовугілля. Як модифікатор використовували тіосульфат натрію Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сірковмісний модифікатор дифундує у внутрішню структуру вуглецевої матриці під час піролізу, розширюючи наявні пори та створюючи нові. Сірковмісні вуглецеві матеріали є сорбційно-селек-

тивними щодо ряду важких металів за рахунок утворення на їх поверхні нерозчинних сульфідів металів. Запропонований спосіб одержання сірковмісного біовуглецевого екосорбенту з рослинної сировини являє собою одностадійний піроліз сировини разом із сірковмісними реагентами при температурі 350–450 °С. Аналіз отриманих зразків сірковмісного біовугілля показав наявність на його поверхні до 35% зв'язаної сірки, що визначає його здатність міцно зв'язувати іони металу з поверхнею сорбенту в нерозчинну сульфідну форму та нейтралізувати важкі метали у воді та ґрунті. Отриманий екосорбент має термостійкість і механічну міцність.

**Виклад основного матеріалу.** Піролізоване рисове лушпиння і додатково хімічно модифіковане може використовуватися в екотехнологіях щодо зниження токсичності рухомих форм важких металів у забруднених ґрунтах з метою відновлення або поліпшення агрохімічних показників ґрунтів. Проведено комплексне дослідження структурно-пористих та сорбційних властивостей вихідної сировини, біовугілля та сірковмісного біовугілля. Визначено структурно-порові та іонообмінні характеристики вихідної сировини, біовугілля, сірковмісного біовугілля (табл. 1). За своєю будовою біовугілля належить до класу карбонізованих речовин завдяки спільності їх характерного структурного елемента. Висока внутрішня питома поверхня біовугілля з рисового лушпиння зумовлена наявністю мікро- і мезопор. Питома площа поверхня біовугілля вище, ніж у сірковмісного біовугілля, що пояснюється іммобілізацією сірки на поверхні біовугілля.

Отримані результати показують, що модифіковані сіркою біовуглецеві екосорбенти мають досить високу обмінну ємність по відношенню до катіонів. Сірковмісні сорбційні матеріали подібно до низькомолекулярних сіркоорганічних сполук здатні до комплексоутворення з іонами важких металів. На поверхні сірковмісного вуглецевого сорбенту присутні сульфідні та гідросульфідні групи, можливе також утворення С-S-C-груп на ненасичених центрах решітки. Утворення в сорбційному матеріалі сульфідних, гідросульфідних і С-S-C-груп визначає його специфічність по відношенню до цілого

Таблиця 1

**Структурно-порові та іонообмінні характеристики вихідного рисового лушпиння, біовугілля, сірковмісний біовугілля**

Показник	Вихідне рисове лушпиння	Біовугілля від рисового лушпиння	Сірковмісн біовугілля
Об'ємна щільність, г / см <sup>3</sup>	0,4	0,6	0,7
Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> / г	9	430–550	497–512
Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> / г	0,11	0,42	0,39
Статична обмінна ємність о (Na <sup>+</sup> ), mg-eq / g	1,6	4,12	6,08
Статична аніонообмінна ємність (Cl <sup>-</sup> ), mg-eq / g	0,22	0,58	0,38

ряду елементів, схильних до утворення на поверхні і в порах отриманого сірковмісного сорбенту малорозчинних сульфідів токсичних важких металів.

Досліджено сорбцію іонів кадмію Cd (II) отриманими екосорбентами на модельних сольових розчинах Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O різних концентрацій. Порівняльний аналіз сорбційних властивостей одержаних екосорбентів відносно катіонів кадмію на основі нативної рослинної сировини, біовугілля, біовугілля модифікованого сіркою показав, що модифікування сіркою біовугілля дозволяє суттєво покращити структурно-поруваті та іонообмінні властивості матеріалу, що сприяє збільшенню його сорбційної ємності (табл. 2).

Таблиця 2

**Сорбційні властивості екосорбента відносно Cd (II) в водних сольових розчинах вихідного біовугілля та сірковмісного біовугілля**

Показник	Біовугілля з рисового лушпиння	Сірковмісне біовугілля з рисового лушпиння
	Cd (II)	Cd (II)
C <sub>початкова</sub> , mg / l	6,0	6,0
pH	6,43	6,43
C <sub>залишкова</sub> , mg / l	0,34	2,22
pH	7,95	10,18
Сорбція S, mg/g	0,28	0,19
% Зв'язування	94	63
C <sub>початкова</sub> , mg / l	46,0	46,0
pH	7,18	7,18
C <sub>залишкова</sub> , mg / l	9,44	0,7
Сорбція S, mg/g	1,83	2,24
% Зв'язування	79	97
C <sub>початкова</sub> , mg / l	151,9	151,9
pH	7,16	7,16
C <sub>залишкова</sub> , mg / l	7,78	11,0
pH	8,33	8,2
Сорбція S, mg/g	7,2	6,6
% Зв'язування	95	89

Встановлено, що модифіковане сіркою біовугілля має значно вищі показники сорбційних властивостей щодо іонів Cd (II) порівняно з немодифікованим піролізатом рисового лушпиння. Констатовано, що іони Cd (II) практично повністю вилучаються з розчинів із pH 6–8. Сорбційне зв'язування Cd (II) сірковмісним екосорбентом досягає значень 80–90%.

На підставі результатів сорбційної здатності одержаного екосорбента відносно Cd (II) в водних сольових розчинах були проведені вегетаційні дослідження здатності зв'язування іонів Cd (II) екосорбентом у ґрунтових системах. Дослідження ефективності одержаних екосорбентів у ґрунтах проводили у спеціальних вегетаційних контейнерах на модельних ґрунтових системах. В ході експериментальних досліджень об'єктами були обрані середньосуглини-

сті та чорноземні ґрунти. Після видалення сторонніх включень (рослинних залишків, великих мінеральних включень, тощо) ґрунт подрібнювали до фракції менше 1,0 мм. Для забруднення ґрунту використовували розчин Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O. Розчин змішували з ґрунтом до досягнення концентрації (Cd (II) від 2 до 6 мг/кг ґрунту. Забруднену ґрунтову суміш перемішували, ущільнювали та підтримували постійну вологість. Потім у забруднений ґрунт додавали сірковмісний екосорбент у кількості, що відповідає сорбційній здатності екосорбенту щодо досліджуваних іонів на модельних водних середовищах. У забруднений ґрунт вносили екосорбенти з розрахунку 150 гр сорбенту на 1,5 кг ґрунту. Зразки витримували в статичних умовах при температурі 20 ± 5 °C протягом 60 діб. Вміст вологи в ґрунтово-екосорбентній суміші під час дослідів підтримували на рівні 40%.

Екосорбент на основі сірковмісного біовугілля з рисового лушпиння сорбує на поверхні рухомих форм Cd (II) (табл. 3). Сорбційне зв'язування Cd (II) сірковмісним екосорбентом дозволяє знизити концентрацію його рухомих форм у ґрунті до 97% при початковій концентрації 6,2 мг Cd (II) на кг ґрунту.

Таблиця 3

**Результати детоксикавальної дії (вміст іонів Cd (II) у водному екстракті ґрунтів до та після обробки екосорбентом)**

Зразок	Cd (II), мг/кг ґрунту	Зниження Cd (II), %
Контроль, незабруднений ґрунт	0	0
ґрунт + Cd (II)	6,2	0
ґрунт + Cd (II) + Біовугілля з рисового лушпиння	0,9	85
ґрунт + Cd (II) + Сірковмісне біовугілля з рисового лушпиння	0,21	97

При оцінці екоотоксикологічних показників ґрунтів щодо рухомих форм важких металів недостатньо перевіряти лише концентрацію їх водно-ґрунтової витяжки. Метали в різних формах у ґрунті мають різну рухливість, міграційну здатність і доступність для рослин. Тому в дослідженнях ефективності екосорбентів використано фітотестер (фітоіндикатор) рослин. Перевагою фітотестерів (металотестерів) є швидкість реакції при дослідженні. У рослин-індикаторів вміст металу в клітинах корелює з вмістом у ґрунті. Як фітоіндикатор Cd (II) було використано овес (*Avena sativa* L.). Токсикологічні показники під час вегетаційного дослідів доводять, що внесення екосорбентів на основі рисового лушпиння в ґрунт, забруднений іонами кадмію, запобігає переходу іонів Cd (II) у наземну біомасу рослини та біомасу коренів фітотестеру. Ефективність дії екосорбенту визначали за зниженням вмісту іонів кадмію в наземній біомасі

і біомасі коренів рослини – фітотестера, вирощеного на умовно чистому ґрунті і при обробці забрудненого Cd (II) ґрунту екосорбентом (табл. 4). За рахунок зв'язування рухливості іонів металу в ґрунті значно зменшується і в результаті їх перехід до рослини теж зменшується (зниження Cd (II)% – 38–87%).

Таблиця 4

**Вміст іонів Cd (II) у зеленій біомасі фітотестеру (овес)**

Зразок	Cd(II), mg/kg біомаси	Зниження Cd (II), %
Контроль, ґрунт незабруднений	0	0
Ґрунт + Cd(II)	0,193	0
Ґрунт + Cd(II) + піролізат рисового лушпиння	0,173	10
Ґрунт + Cd(II) + піролізат рисового лушпиння з Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	0,094	51
Ґрунт + Cd(II) + піролізат рисового лушпиння з Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20%	0,027	78

Результати випробувань екосорбентів на основі піролізату рисового лушпиння для детоксикації ґрунтів, забруднених іонами кадмію, з використанням фітотестеру вівса переконливо доводять високу ефективність одержаного сірковмісного екосорбенту

з рисового лушпиння для детоксикації важких металів у кореновому шарі ґрунту.

**Головні висновки.** Вивчено можливість отримання екосорбенту на основі біовугілля з рисового лушпиння, модифікованого сіркою для міцного зв'язування іонів Cd (II) та їх детоксикації в ґрунтах. Зменшується переміщення іонів у ґрунті і, як наслідок, зменшується їх накопичення в біомасі наземних рослин Перевагою сірковмісного біовуглецевого екосорбенту є його екологічність, оскільки в ньому використовується лігнін-целюлозовмісна сировина (агровідходи) і нешкідливі сірковмісні компоненти в невеликих кількостях.

Експериментально обґрунтовано температурний режим обробки та склад суміші вихідних речовин (лушпиння рису та тіосульфату натрію) після визначення оптимальної сорбційної ємності отриманих екосорбентів щодо іонів Cd (II). Сірковмісний біовуглецевий сорбент (біовугілля) має здатність міцно зв'язувати іони Cd (II) на поверхні сорбенту в нерозчинну сульфідну форму, нейтралізуючи їх у водному та ґрунтовому середовищах.

Дослідження показують, що екосорбенти на основі модифікованого сіркою біовугілля з рисового лушпиння можуть бути використані як ефективний, доступний, екологічно чистий і недорогий сорбційний матеріал для детоксикації іонів кадмію в ґрунтах, відновлення та покращення якості ґрунту та одержання екологічної агропродукції.

### Література

1. Мандрик В. О. Управління відтворенням порушених земель: вибір інструментів екологічної політики. *Вісник аграрної науки*. 2000. 11. С. 117-121.
2. Burges, A., Epelde, L., and Garbisu, C. 2015. Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality. *Chemosphere*. 120. P. 8–15. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.05.037
3. Parth V. 2011. Assessment of heavy metal contamination in soil around hazardous waste disposal sites in Hyderabad city (India): natural and anthropogenic implications. *Journal of Environmental Research and Management*. 2. P. 27–34.
4. Chaai, R., and Koyama, H. 2011. Heavy metal tolerance in Arabidopsis thaliana. *Adv. Bot. Res.* 60. P. 1–49. doi: 10.1016/B978-0-12-385851-1.00001-9
5. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., and Pittman, C.U. 2014. Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent-A Critical Review. *Bioresource Technology*. 160. P. 191–202, doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.12010.1186/s40064-016-2932.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M. 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 157(2–3). P. 277–296.
7. Ali, H., Khan, E., and Sajad, M.A. 2013. Phytoremediation of heavy metals: concepts and applications. *Chemosphere*. 91. P. 869–881. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.
8. González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., Martínez G.. 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85. P. 134–141.
9. Chen D., Guo H., Li R., Li L., Pan G., Chang A., Joseph S. 2016. Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice. A field study over four rice seasons in Hunan, China. *Sci Total Environ*. Jan 15.541.P.1489-1498. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.052.
10. Sui F., Kang Y., Wu H., Li H., Wang J., Joseph S., Munroe P., Li L., Pan G. 2021. Effects of iron-modified biochar with S-rich and Si-rich feedstocks on Cd immobilization in the soil-rice system. *Ecotoxicol Environ Saf*. 1. 225. P. 112–764. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112764.
11. Zhang M., Shan S, Chen Y., Wang F., Yang D., Ren J., Lu H., Ping L., Chai Y. 2019. Biochar reduces cadmium accumulation in rice grains in a tungsten mining area-field experiment: effects of biochar type and dosage, rice variety, and pollution level. *Environ Geochem Health*. 41(1). P. 43-52. doi: 10.1007/s10653-018-0120-1.
12. Vuong T.X., Stephen J., Minh T.B., Nguyen T.T.T., Duong T.H., Pham D.T.N. 2022. Chemical Fractionations of Lead and Zinc in the Contaminated Soil Amended with the Blended Biochar/Apatite. *Molecules*. 19. 27(22). P. 28–44. doi: 10.3390/molecules27228044.
13. Takaya, C.A., Fletcher, L.A., Singh, S., Anyikude, K.U., Ross, A.B. 2016. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, 145. P. 518–527
14. Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Adv. Agron*. 105. P. 47–82.