



Зберігання та переробка продукції

УДК 661.183.1:633.62

© 2020

ОТРИМАННЯ СОРБЕНТУ ІЗ ВІДХОДІВ СОРГО ЦУКРОВОГО ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ НА ЗАБРУДНЕНИХ Cd(II), Pb(II) ТА Sr(II) ҐРУНТАХ

Н.О. Григоренко¹, Л.А. Купчик², М.В. Роїк³, Н.І. Штангєєва⁴

^{1, 2}кандидати технічних наук

³доктор сільськогосподарських наук, професор, академік НААН

⁴доктор технічних наук, професор

^{1, 3}Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН
вул. Клінічна, 25, м. Київ, 03141, Україна

²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна

⁴Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, м. Київ, 01033, Україна

e-mail: ¹grygorenko.na@gmail.com, ²kupchuk@ukr.net, ³sugarbeet@ukr.net, ⁴Lerkamen49@ukr.net
ORCID: ¹0000-0001-7291-6331, ²0000-0002-0851-1724

Надійшла 6.09.2019

Мета. Розробити спосіб отримання нового, ефективного сорбенту іонів важких металів мерсеризацією лігноцелюлозної багаси сорго цукрового та визначити сорбційні властивості отриманого продукту щодо іонів Cd (II), Pb (II) і Sr (II) під час їх вилучення з водних витяжок забруднених ґрунтів. **Методи.** Сорбційні досліді проведено у статичних умовах із модельних розчинів ґрунтових змивів, забруднених іонами важких металів. Визначення концентрації іонів важких металів проводили на атомно-адсорбційному спектрометрі КАС-1 (SELMA) після атомізації проби в повітряно-ацетиленовому полум'ї. Метод ґрунтується на властивості атомів у основному стані поглинати світло визначених і специфічних для кожного типу атомів довжин хвиль. **Результати.** За умов використання відходів виробництва сорго цукрового для отримання сорбентів проводять їх хімічне модифікування, оскільки відходи в необробленому вигляді мають слабкі сорбційні властивості через фібрилярну будову та низький уміст у них вільних функціональних груп. За обробки відходів розчином луґу (мерсеризація) молекулярні зв'язки між волокнами біополімерів частково руйнуються, однак зберігається структурний каркас лігноцелюлозної матриці та поліпшується її структурно-порувата будова завдяки збільшенню внутрішньої адсорбційної поверхні. Проведені дослідження дали змогу розробити спосіб мерсеризації відходів і визначити, що оптимальними умовами

для цього є гідромодуль 10 за початкової концентрації луґу 120 г/л. За таких умов проведення процесу мерсеризації отримуємо сорбент з високими сорбційно-кінетичними властивостями. Висновки. Отримані результати, з урахуванням доступності лігноцелюлозних відходів сорго цукрового та задля комплексного перероблення, дадуть змогу обґрунтовано підходити до вирішення конкретних практичних завдань, пов'язаних з розробкою модифікованих біосорбентів та їх використанням як ґрунтових добавок для очищення ґрунтів від іонів важких металів.

Ключові слова: лігноцелюлозна багаса, водна витяжка, мерсеризація, важкі метали.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202001-12>

В умовах бурхливого розвитку промисловості відбувається значне техногенне навантаження на навколишнє середовище, що зумовлює забруднення важкими металами (ВМ) біосфери, атмосфери та гідросфери. У разі збільшення масштабів антропогенного впливу ВМ на біологічні об'єкти зростають небажані природні процеси в усій екосистемі. Так, ВМ, потрапляючи у ґрунт у надлишкових кількостях, здатні до зміни його властивостей: утворення кислої або лужної реакції ґрунтового середовища, зміни щільності, пористості, розвитку ерозії, зниження обмінної ємності катіонів, втрати поживних речовин. Як наслідок, це призводить до збіднення видового складу рослин, зниження врожайності та якості продукції рослинництва, роблячи її небезпечною для людей і тварин [1].

Особливо небезпечні для навколишнього середовища надлишкові концентрації іонів свинцю, кадмію, міді, нікелю, стронцію та інших ВМ. Крім того, слід враховувати ще й те, що на відміну від інших природних середовищ, ґрунти не можуть швидко відновлюватися. Хімічні забруднювачі здатні зберігатися у ґрунті десятиліттями і, включаючись до екологічних ланцюгів, зумовлювати негативний вплив токсикантів.

Тому особливо актуальним є процес знешкодження ґрунтів, забруднених ВМ, і відновлення їх природних властивостей для подальшого використання у сільськогосподарському виробництві.

Для знешкодження забруднених ґрунтів від ВМ традиційно застосовують механічні, біологічні та адсорбційні методи очищення [2]. Найпростішими, менш дорогавартісними, доступними та екологічно прийнятними

є адсорбційні методи фіксації та стабілізації токсикантів.

Так, останнім часом у деяких публікаціях порушують питання можливого поліпшення екологічного стану та продуктивності земляних угідь завдяки використанню в тій чи іншій формі сорбентів різного типу (вугілля, глини, цеоліти), зокрема і в композиції з мікробіологічними та хімічними добавками [3, 4]. У країнах Західної Європи виготовляють у промислових обсягах сорбуючі матеріали на мінеральній основі і успішно використовують у сільському господарстві [5].

Із літературних джерел відомі роботи зі спільного використання мінеральних добрив і цеолітів для зменшення переходу ВМ у продукцію рослинництва [6].

Отже, розробка нових сорбційних технологічних заходів і матеріалів є актуальною з погляду збереження довкілля та розвитку ефективного землеробства, а по суті стратегічним завданням, що захищає національні інтереси України.

Тому виникає нагальна потреба пошуку та розробки нових інноваційних технологій з отримання рослинних сорбентів, застосування яких у сільськогосподарському виробництві істотно зменшить антропогенне навантаження на навколишнє природне середовище.

Як матеріал для отримання сорбентів використовують різні дешеві відходи рослинного походження, що утворюються безпосередньо в умовах сільськогосподарського виробництва (рослинництва та деревопереробної промисловості): шроти, лушпиння, висівки, ошурки та ін. [7].

Перспективною сировиною у цьому напрямі перероблення є знецукрена лігно-

целюлозна багаса стебел сорго цукрового, яка залишається після отримання цукровмісного продукту і є відходом виробництва. За умов комплексного перероблення біосировини сорго цукрового у замкнутому циклі можна отримати високорентабельне виробництво з істотним скороченням витратних матеріалів та обсягів промислових відходів. Таке виробництво передбачає отримання із соку стебел цукровмісний продукт для харчової промисловості, а з відходів виробництва — сорбент екологічного призначення.

У державі під вирощування сорго в 2017 р. було відведено 70 тис. га, а в 2018 р. — 40 тис. га. За умов вирощування його висок врожайних сортів і гібридів з урожайністю зеленої маси 100 т/га можна гарантовано з таких площ отримувати для промислової переробки 4000–7000 тис. т зеленої маси сорго цукрового. При цьому первинна переробка стебел сорго передбачає їх подрібнення та вилучення механічним способом близько 60% соку для подальшої переробки для виробництва цукровмісного продукту, а відповідно до 40% знецукреної лігноцелюлозної багаси у вигляді відходу залишається. Цей відхід на разі не використовують взагалі або частково використовують як паливо. Водночас існує досить значуща проблема — забруднення ґрунтів іонами ВМ, які можуть мігрувати у рослинну продукцію.

За даними Національного наукового центру «Інституту землеробства НААН» (сmt Чабани Київської обл., Україна), нині близько 20% території України забруднено ВМ [8]. Цю проблему можна частково розв'язати, використовуючи близько 1600–2800 тис. т знецукреної лігноцелюлозної багаси шляхом її промислової переробки з отриманням модифікованого сорбенту (960–2200 тис. т), який застосувати для знешкодження забруднених ґрунтів.

Традиційна технологія отримання сорбентів із рослинної сировини передбачає окиснення (гідроліз) рослинного матеріалу під впливом сильних мінеральних кислот за високої температури з подальшим лужним активуванням і багаторазовими проміжними промиваннями до нейтральної реакції промивних вод і т.д. [9]. За такого оброблення вихід сорбенту становить 20–30%, водночас утворюється значна кількість продуктів

розкладання і великі об'єми шкідливих стічних вод, які забруднюють довкілля і потребують використання високовартісного антикорозійного обладнання.

З урахуванням зазначеного вище виникає нагальна потреба пошуку та розробки нових інноваційних технологій з отримання рослинних сорбентів, застосування яких у сільськогосподарському виробництві істотно зменшить антропогенне навантаження на навколишнє середовище. Вважаємо, що перспективний спосіб отримання сорбенту іонів токсичних металів — це мерсеризація біосировини. Мерсеризація — обробка лігноцелюлозних рослинних біополімерів розчином луку [10, 11]. До того ж, регулюючи параметри процесу мерсеризації, можна отримати сорбенти з різною сорбційною здатністю та селективністю до визначених видів забруднювачів.

Мета досліджень — розробити спосіб хімічного модифікування відходів рослинної сировини сорго цукрового з отриманням нового, ефективного сорбенту та визначити його сорбційні властивості щодо іонів ВМ із подальшою перспективою його використання для знешкодження забруднених ґрунтів.

Матеріали та методи досліджень. Зразки ґрунту та рослин сорго цукрового були відібрані на дослідному полі ІБКіЦБ НААН (с. Ксаверівка Васильківського р-ну Київської обл.). У процесі переробки сорго цукрового отримали вихідну сировину у вигляді знецукреної подрібненої лігноцелюлозної багаси, середній розмір частинок якої становив 5–8 мм з умістом целюлози 39,2%, лігніну — 14,4, сахаридів — 11,3%. Мерсеризовану лігноцелюлозну багасу отримували способом хімічного модифікування вихідної сировини водним розчином гідроксиду натрію концентрацією 120 г/л за температури 10–15°C протягом 60 хв у різних співвідношеннях твердої фази до рідини (гідромодулі).

Під час дослідження структурно-поруватих, сорбційних та іонообмінних властивостей вихідної та модифікованої лігноцелюлозної багаси використовували загальноприйняті і спеціальні методи. Так, величини статичної обмінної ємності (СОЕ, мг-екв/г) визначали згідно зі стандартом

за величиною сорбції 0,1 н розчину HCl та 0,1 н розчину NaOH [12]. Морфологічну структуру зразків вихідної та мерсеризованої лігноцелюлозної багаси було досліджено за допомогою методу SEM за умови підготовки зразків згідно з методикою [13]. Мікрофотографії досліджуваних зразків були зроблені на електронному мікроскопі JEOL моделі JSM-5500LV з дисперсійним енергетичним аналізатором EDS/EDX/EDAX і ESEM.

Сорбційні досліді проведено у статичних умовах із модельних розчинів ґрунтових змивів, забруднених іонами BM [14, 15].

Визначення концентрації іонів BM проводили на атомно-адсорбційному спектрометрі KAC-1(SELMA) після атомізації проби в повітряно-ацетиленовому полум'ї. Метод ґрунтується на властивості атомів у основному стані поглинати світло визначених і специфічних для кожного типу атомів довжин хвиль.

Результати досліджень та їх обговорення. У дослідженнях було використано вторинний сировинний ресурс — лігноцелюлозну знецукрену багасу сорго цукрового, яка залишається після отримання цукровмісного продукту. Головними складовими компонентами багаси є целюлоза та лігнін, зв'язані в біополімерні комплекси, які мають у необробленому вигляді слабкі сорбційні властивості через фібрилярну будову та низький уміст у них вільних функціональних груп. За умов проведення процесу мерсеризації цих матеріалів поліпшується їх морфологічна структура та фізико-хімічні характеристики.

Визначено дані, що характеризують структурно-пороваті та іонообмінні власти-

вості вихідної та мерсеризованої лугом (концентрацією 120 г/л) багаси (за різних гідромодулів обробки) (таблиця).

Отримані результати свідчать, що у процесі мерсеризації сировини частина матеріалу переходить у розчин, питома насипна вага при цьому зменшується в 1,5–2,5 раза; вихід готового сорбенту становить 60–80% від вихідної кількості сировини та знижується лише у разі використання максимального гідромодуля.

Результати титрування сорбентів з мерсеризованої багаси 0,1 н HCl і 0,1 н NaOH свідчать про досить високі величини COE як щодо катіонів лужних металів, так і аніонів хлору. Так, COE щодо катіонів Na⁺ для вихідної багаси становить 0,45 мг-екв/г, що свідчить про наявність у сировині протогенних груп, найімовірніше спиртового типу. У результаті мерсеризації багаси COE матеріалу збільшується як щодо аніонів Cl⁻, так і катіонів Na⁺. Це створює передумови для підсилення його сорбційної активності в реакціях іонообмінної та комплексоутворювальної сорбції багатозарядних катіонів перехідних і BM, зокрема і токсичних Cd(II), Pb(II), Sr(II).

На рис. 1 наведено дані, що характеризують ступінь набрякання мерсеризованої багаси у воді залежно від концентрації розчину луку. Її визначали ваговим методом та розраховували за рівнянням:

$$g = \frac{B(100 - C_0) - (B - H)(100 - C)}{m \cdot 100}, \quad (1)$$

де B — кількість розчину луку, взятого для досліді, г; H — кількість розчину луку, поглинутого сорбентом, г; C₀ і C — концентрація луку в початковому та рівноважному

Характеристики властивостей вихідної та мерсеризованої багаси

Гідромодуль	Питома насипна вага, г/см ³	Ступінь набрякання у воді, г/г	Статична обмінна ємність, мг-екв/г		Вихід сорбенту, %
			щодо Na ⁺	щодо Cl ⁻	
Вихідна багаса	0,36	4,8	0,45	0,12	—
1:5	0,26	5,9	1,38	0,45	87
1:10	0,16	6,8	1,44	0,38	64
1:20	0,12	12,5	1,65	0,41	59

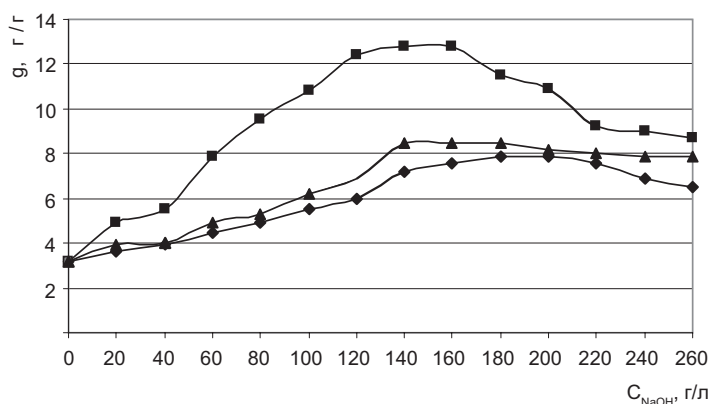


Рис. 1. Залежність набрякання мерсеризованої багаси (q , г/г) від початкової концентрації луку (C , г/л) за співвідношення «тверда фаза:рідина»: ♦ — 1:5; ▲ — 1:10; ■ — 1:20

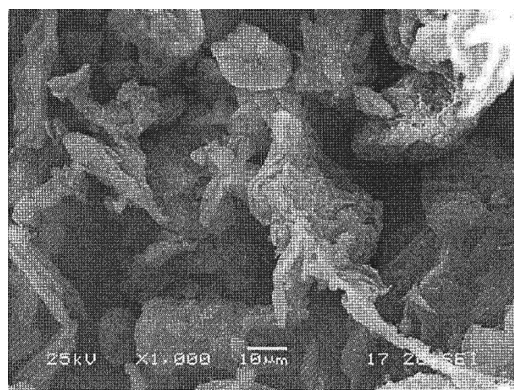
розчині, г/л; m — маса наважки сухого сорбенту, г.

За обробки лігноцелюлозної багаси лугом спостерігали частковий перехід у розчин низькомолекулярних фракцій полісахаридів, структурний каркас лігноцелюлозної матриці при цьому, здебільшого, зберігається, а його здатність до набрякання — зростає. Ступінь набрякання матеріалу зростає зі збільшенням концентрації луку та ростом співвідношення «тверда фаза : рідина» (див. рис. 1).

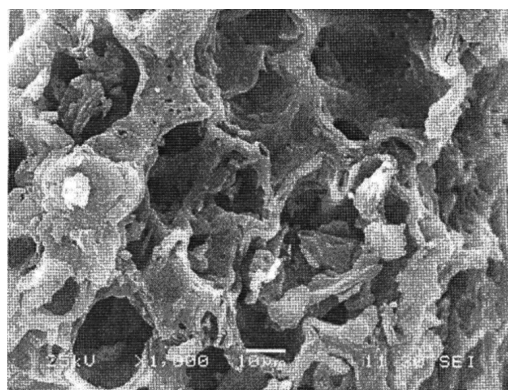
Наведені дані щодо зміни структурно-пороватих та іонообмінних властивостей багаси після її мерсеризації, найімовірніше, є результатом збільшення кількості

гідрофільних груп (карбоксильних, спиртових) на поверхні матеріалу та поліпшення його структурно-пороватої будови завдяки «розпушуванню» рослинних волокон і поліпшенню доступу до функціональних груп, здатних до реакцій приєднання, комплексотворення та іонного обміну.

Раніше нами проведені порівняльні мікроскопічні дослідження структури поверхні зразків вихідної і мерсеризованої багаси свідчать про результативність процесу модифікування багаси способом лужної обробки, що і підтверджують наведені вище результати щодо підвищення адсорбційних характеристик отриманих сорбентів (рис. 2, а, б).



а



б

Рис. 2. Мікрофотографії поверхні багаси: а — вихідної; б — мерсеризованої

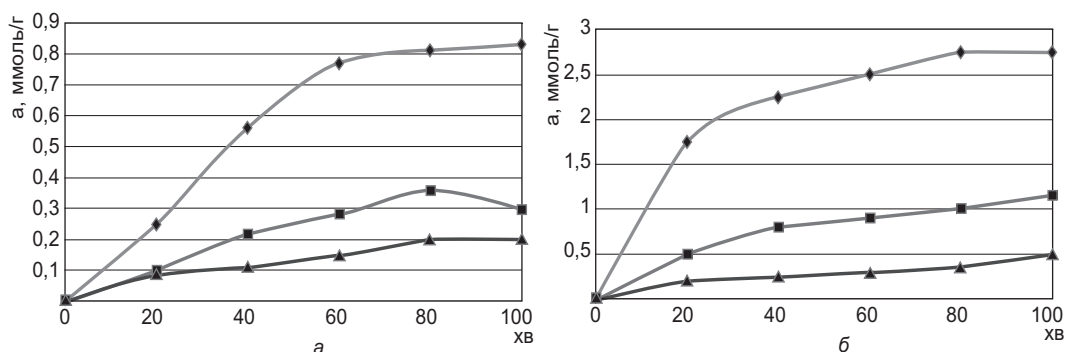


Рис. 3. Кінетика сорбції іонів важких металів багасою: а — вихідною; б — мерсеризованою; ♦ — Pb(II); ■ — Cd(II); ▲ — Sr(II)

Так, на рис. 2, а не виявлено клітинної структури матеріалу, імовірно тому, що багаса зазнала попереднього пресування та висушування. На мікрофотографії видно нитки целюлози та глобули лігніну. Вони утворюють досить щільну поруватість, що перешкоджає доступу сорбатів до поверхневих утворень. На рис. 2, б чітко видно рельєфність поверхні багаси після мерсеризації, що свідчить про її ефективність. Можна бачити, що пори мають форму, наближену до циліндричної та сферичної, проте така особливість спостерігається не на всій поверхні зразка. Переважний розмір пор — 10–18 нм, що за міжнародною класифікацією дає змогу зарахувати отримані сорбенти до класу мезо- і мікропоруватих.

На наступному етапі досліджували сорбційну активність вихідної і мерсеризованої багаси щодо іонів металів Cd(II), Pb(II) і Sr(II).

Сорбцію іонів металів здійснювали вихідною і мерсеризованою багасою в статичних умовах з модельних водних змивів ґрунтів, забруднених іонами кадмію, свинцю та стронцію. Методика сорбційних дослідів передбачала внесення у модельні розчини (з початковою концентрацією ВМ у них 5 ммоль/л) наважки сорбентів, а саме мерсеризованої або вихідної багаси (0,5 г) та тримання на шейкері протягом певного проміжку часу за температури 20°C. Під час сорбції через кожні 20 хв суспензію фільтрували, у фільтраті визначали вміст іонів ВМ методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Кількість сорбційно

вилучених ВМ (а, ммоль/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) V}{m \cdot 1000}, \quad (2)$$

де C_0 , C_p — концентрація іону важкого металу (вихідна і рівноважна), ммоль/л; V — об'єм розчину, мл; m — маса наважки сухого сорбенту, г.

Приведено кінетичні дослідження сорбційного вилучення іонів ВМ з ґрунту за допомогою вихідної та мерсеризованої багаси (рис. 3, а, б).

Із отриманих кінетичних кривих для вихідної багаси видно, що сорбційна рівновага в системі настає протягом 60–80 хв (див. рис. 3, а). При цьому максимальна сорбційна ємність становить щодо Pb²⁺ приблизно 0,85 ммоль/г, Cd²⁺ — 0,37 і щодо Sr²⁺ — 0,20 ммоль/г. Ці дані свідчать про те, що нативна багаса має невисокі сорбційно-кінетичні властивості.

Дослідження кінетичних властивостей мерсеризованої багаси при сорбції іонів ВМ з ґрунтових змивів (див. рис. 3, б) свідчать, що сорбційна рівновага настає приблизно вдвічі швидше, а максимальні величини сорбції збільшуються в 2–3 рази. Отже, мерсеризація багаси істотно змінює склад функціональних груп та іонообмінні властивості поверхні одержаних зразків, впливаючи таким чином на їхню сорбційну здатність. Сорбенти, одержані способом мерсеризації багаси, мають вищу сорбційну ємність щодо всіх досліджених нами іонів металів порівняно з необробленими рослинними відходами.

Висновки

Проведені дослідження дають змогу створити спосіб виготовлення сорбентів шляхом мерсеризації лігноцелюлозних рослинних відходів (на прикладі багаси) та визначити, що оптимальними умовами мерсеризації є гідромодуль 10 за початкової концентрації луґу 120 г/л. Аналіз мікрофотографій вихідної і мерсеризованої багаси засвідчив, що в результаті хімічного модифікування вихідної сировини відбувається зміна структурно-поруватої будови матеріалу, ймовірно, завдяки частковому гідролізу та «розпушуванню» рослинних волокон багаси і поліпшенню доступу до функціональних груп, які здатні до реакцій приєднання, комплексоутворення та іонного обміну.

Досліджено ступінь набрякання зразків сорбентів у воді, статичну іонообмінну ємність і величини сорбції іонів токсичних металів Cd(II), Pb(II) та Sr(II) необробленою та мерсеризованою за різних умов багасою. Ступінь набрякання матеріалу та його сорбційні властивості зростають зі зростанням співвідношення «тверда фаза : рідина». Дослідження кінетичних властивостей мерсеризованої багаси при сорбції іонів ВМ свідчать, що сорбційна рівновага настає приблизно вдвічі швидше, а максимальні величини сорбції збільшуються в 2–3 рази, ніж за необробленої багаси.

Результати проведених лабораторних досліджень з унесення у модельні розчини ґрунтових змивів забруднювачів і вилучення їх модифікованим сорбентом свідчать про його позитивний вплив. Процес сорбції ВМ у модельних розчинах ґрунтів збільшився в 2–3 рази завдяки утворенню нерозчинних комплексних сполук з мерсеризованою багасою.

За умов поглибленої комплексної переробки рослинної сировини сорго цукрового можна гарантовано отримувати широкий сегмент продуктів харчового та технічного призначення для використання в агропромисловому комплексі країни, а саме цукровмісний продукт для харчової галузі, а не залучену в технологічну переробку знецукрену лігноцелюлозну багасу (вторинний ресурс), вихід якої може становити 35–40 т із 100 т стебел, направляти на промислове перероблення з отриманням модифікованого сорбенту для очищення забруднених ґрунтів від іонів ВМ.

З урахуванням доступності сировинного ресурсу доцільно подальші дослідження спрямувати на вивчення питання ефективної дії отриманого сорбенту в промислових умовах на ділянках забруднених ґрунтів. Це позитивно вплине на збереження довкілля та розвиток ефективного землеробства.

Grygorenko N.¹, Kupchyk L.², Roik M.³, Shtangheieva N.⁴

^{1,3}Institute of Bioenergy Crops and Sugar Beet of NAAS, 25 Klinichna Str., Kyiv, 03141, Ukraine,

²Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAAS, 13 Henerala Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine,

⁴National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine;

e-mail: ¹grygorenko.na@gmail.com, ²kurchyk@ukr.net, ³sugarbeet@ukr.net, ⁴Lerkamen49@ukr.net; ORCID: ¹0000-0001-7291-6331, ²0000-0002-0851-1724

Obtaining of a sorbent from waste sweet sorghum for use in the contaminated with Cd(II), Pb(II) and Sr(II) soils

Goal. To develop a method of obtaining new, more effective sorbent of heavy metal ions by mercerizing the lignocellulosic bagasse of sweet

sorghum and to determine the sorption properties of the resulting product to the ions of Cd(II), Pb(II) and Sr(II) during extraction from aqueous extracts of contaminated soils. **Methods.** Sorption experiments were performed under static conditions with model solutions of groundwater samples contaminated with heavy metal ions [14, 15]. Determination of the concentration of heavy metal ions was carried out on atomic-absorption spectrometer CAS-1 (SELMA) after the atomization of the sample in the air-acetylene flame. The method is based on the property of atoms in the basic state to absorb light of definite and specific for each kind of atoms wavelengths. **Results.** At use of waste of production of sweet sorghum for obtaining sorbents, they carried out their chemical modification, since the waste in its raw form has weak sorption properties because of fibrillar structure and low content of available functional groups. Processing of waste with alkali solution (mercerizing)

destroyed partially molecular bonds between the fibers of biopolymers, however, the structural frame of the lignocellulosic matrix keeps and improves its structural-pore form due to the increase in the internal adsorption surface. The conducted research gave the chance to develop the method of mercerizing waste, as well as to determine that the optimal condition for that process is the hydro-module 10 at initial alkali concentration 120 g/L. Under such conditions of the mercerization process, it is possible to obtain sorbent with high sorption and kinetic properties.

Conclusions. The results obtained, taking into account the availability of lignocellulosic wastes and sweet sorghum for complex processing, will give the chance to find a reasonable approach to the solution of specific practical problems related to the development of modified biosorbents and their use as soil additives for soil purification from heavy metal ions.

Key words: *lignocellulosic bagasse, water extraction, mercerizing, heavy metals.*

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202001-12>

Бібліографія

1. Щербаченко О.І. Важкі метали як токсичний фактор забруднення природного середовища. Стійкість і адаптація рослин до їх впливу. Наукові записки Державного природознавчого музею. 2014. Вип. 30. С. 157–182.
2. Сидоренко С.В., Шупик Ю.М. Фіторе mediaція ґрунтів, забруднених важкими металами. Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції, м. Суми, 19–22 квітня 2016 р.: у 2-х ч. Редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. Суми: СумДУ, 2016. Ч. 2. С. 56.
3. Деменко О.В., Борисовская Е.А. Способы детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами, с помощью природных сорбентов. Форум гірників – 2015: матеріали міжнар. конф., 30 вересня – 3 жовтня 2015 р. Дніпропетровськ: НГУ, 2015. Т. 3. С. 204–210.
4. Шевчик Л.З., Романюк О.І. Аналіз біологічних способів відновлення нафтозабруднених ґрунтів. *Science Rise. Biological science*. 2017. № 1. С. 31–39.
5. Slizovskiy I.B., Kelsey J.W., Hatzinger P.B. Surfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils: efficacy and toxicological consequences to earthworms. *Envir., Lawren. USA*. 2011. V. 30. P. 112–123. doi: 10.1002/etc.357
6. Lopes C., Herva M., Franco-Uria A., Roca E. Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2011. Jul; 18(6). P. 918–939. doi: 10.1007/s11356-011-0444-1
7. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. № 8. С. 763–772.
8. Гришко В.М., Сищиков Д.В., Піскова О.М. та ін. Важкі метали: надходження в ґрунти, транслокація у рослинах та екологічна безпека. Донецьк: Донбас, 2012. 304 с.
9. Картель Н.Т., Купчик Л.А., Николайчук А.А. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинного растительного сырья — отходов агропромышленного комплекса. Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 489–498.
10. Гравитис Я.А., Эриньш П.П., Столдер И.А., Зелерте Х.Ю. Кинетика щелочного гидролиза сложноэфирных связей в древесине. *Химия древесины*. 1976. № 1. С. 21–28.
11. Роговин З.А. Химия целлюлозы. Москва: Химия, 1972. 520 с.
12. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Методы определения статической обменной емкости. Введен 1991–01–01. Москва: Изд-во стандартов, 2005. 5 с.
13. Кларк Е., Еберхард К. Микроскопические методы исследования материалов. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2007. С. 326–339.
14. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Чинний від 2004–04–03. Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 9 с.
15. ДСТУ 4770.1:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, кадмію, заліза, кобальту, міді, нікелю, хрому, свинцю) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії. Чинний від 2009–01–01. Київ: Держспоживстандарт України, 2007. 18 с.