

БИОРЕМЕДІАЦІЯ ЕКОСИСТЕМ З ВИКОРИСТАННЯМ МІКРОБІОМНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

С.А. КРАВЧЕНКО^{1, 2}, С.О. АБРАМОВ^{1, 3}, О.О. ТИТАРЕНКО¹, М.О. КІТІОРОВ¹

¹ Київський інститут Національної гвардії України, МВС України, вул. Оборони Києва 7, Київ, 03179, Україна

² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, вул. Заболотного 150, Київ, 03680, Україна

³ Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, Дніпро, 49010, Україна

E-mail: sergeyr1b3@gmail.com, abramovs706@gmail.com, titarenkoaleksey1978@gmail.com, kingu@ngu.gov.ua

Автор для кореспонденції – С.А. Кравченко, e-mail: sergeyr1b3@gmail.com

Утилізація токсичних металів та відходів боєприпасів є важливою складовою екологічної безпеки та охорони навколишнього середовища. В цьому аспекті розробка нових методів та технологій, які дозволять швидко та ефективно впоратися з наслідками зараження та зменшити їх вплив на довкілля та людське здоров'я є вкрай актуальною. Альтернативою традиційним фізико-хімічним методам очищення забруднених територій, наразі стає такий перспективний метод як біоремедіація – процес перетворення (трансформації) небезпечних хімічних сполук, що містять токсичні метали до нетоксичних чи менш токсичних речовин за участі різноманітних мікроорганізмів. Розуміння біодоступності є ключовим для оцінки потенційної токсичності металевих елементів та їхніх сполук, та для розробки стратегій екологічного очищення забруднених територій. Біодоступність металів визначається ступенем їх спроможності для поглинання, хімічної трансформації або утилізації мікроорганізмами у забрудненому середовищі. Основні аспекти біодоступності металів визначаються хімічною формою металу, окисно-відновним потенціалом середовища та його рН, екологічними умовами та властивостями середовища (температура, наявність субстратів, вологість, аерація, тощо). Самі мікроорганізми відіграють важливу роль у підвищенні біодоступності металів завдяки підкисленню середовища (протонолізу), утворенню хелатів, які зв'язують метали, та своїй здатності синтезувати ферменти, які можуть змінювати хімічний стан металів шляхом окислення чи відновлення. В статті розглядаються ключові процеси за допомогою яких мікроорганізми реалізують біоремедіацію токсичних металів, це біосорбція, біоаккумуляція, мобілізація та іммобілізація.

Ключові слова: мікробом, біоремедіація, біосорбція, біоаккумуляція, токсичні метали.

Вступ. На сьогодні в Україні найпоширенішим джерелом забруднення токсичними металами є наслідки воєнних дій. Стійке забруднення та-

кими металами призводить до виділення токсичних речовин у ґрунт і воду, що становить серйозну загрозу для всіх форм життя в навколишньому середовищі і може призводити до руйнування агроценозів та природних біоценозів (Fashola et al., 2016; Horiunova et al., 2016; Kosakivska et al., 2021; Martínez and Motto, 2000). Ці метали є дуже реакційноздатними в низьких концентраціях і можуть накопичуватися в харчових ланцюгах, викликаючи серйозні проблеми для здоров'я населення (Valiko et al., 2006; Satarug et al., 2010; Gao et al., 2017; Bagchi et al., 2002). Варто зазначити, що протягом останніх двох десятиліть термін «важкі метали» набув широкого вжитку. Його часто використовують як групову назву металів і напівметалів (металоїдів), які асоціюються із забрудненням і потенційною токсичністю або екотоксичністю. Проте, тенденція вважати, що всі так звані «важкі метали» та їхні сполуки мають високотоксичні або екотоксичні властивості, не підкріплена фактами та не має під собою жодних хімічних чи токсикологічних підстав. Для розуміння та відображення хімічної основи токсичності, наразі в науковій спільноті пропонується використовувати термін «токсичні метали» (Dufus, 2002).

Для збереження безпечного природного середовища серед пріоритетних завдань влади та суспільства є створення дієвих системних заходів з ефективною організації біобезпеки, як однієї з найважливіших складових екологічної та національної безпеки України. Утилізація токсичних металів та відходів боєприпасів – це складне завдання, яке потребує застосування спеціальних методів для зменшення впливу на довкілля та здоров'я людини. Методи утилізації залежать від типу металів, хімічного складу боєприпасів, їхньої токсичності та

фізичного стану. Метод механічної рекультивациі ґрунтів, який пов'язаний з розкопками, транспортуванням та подальшим ізолюванням забруднення, як і традиційні фізико-хімічні методи очищення, вимагають величезних енергетичних затрат. Альтернативним підходом є застосування біологічних методів відновлення ґрунту, забрудненого залишками знищеної військової техніки та боєприпасів (Geris et al., 2024). Біоремедіація як одна із складових мікробіомних технологій являє собою процес перетворення небезпечних хімічних сполук, що містять токсичні метали до нетоксичних чи менш токсичних речовин, в якому приймають участь різноманітні мікроорганізми – бактерії, мікроскопічні гриби, а також симбіотичні асоціації грибів і бактерій з рослинами (Fomina and Gadd, 2007; Sun et al., 2024; Rasool et al., 2023). Загалом, економічна вигода застосування мікробіомних технологій полягає в їх природності, низьких експлуатаційних витратах і можливості застосування на великих територіях з мінімальним впливом на екосистему, що робить їх доступною і ефективною альтернативою традиційним методам.

Метою цієї роботи є огляд та аналіз напрямків розвитку такої галузі досліджень як біоремедіація, зокрема дослідження ролі мікроорганізмів у процесах трансформації токсичних металів.

Токсичні метали та їх вплив на живі організми

Відомо, що метали становлять понад 75 % відомих елементів і є важливими компонентами ґрунтових мінералів, мають вирішальне значення для інфраструктури нашого повсякденного життя, глобальної економіки, сільського господарства і, головне, для нашого власного фізичного розвитку та здоров'я, оскільки відіграють важливу роль у фізіологічних, біохімічних і метаболічних процесах живих організмів, функціонуючи як кофактори для ферментів, мікроелементів, регуляторів осмотичного тиску і стабілізації молекул (Gadd, 2010; Gadd, 2017). Проте, коли присутність металів перевищує біологічні порогові концентрації, більшість з них стають токсичними і можуть спричинити небажаний вплив на організми. Токсичні ефекти металів включають: блоку-

вання функціональних груп транспортних систем для основних поживних речовин та іонів, інактивацію білків шляхом зв'язування або заміщення кофакторів у протеїнових групах, утворення активних форм кисню, генотоксичність (пошкодження ДНК) та порушення клітинних мембран (Lemire et al., 2013). На токсичність металів значною мірою впливає фізико-хімічна природа середовища. Деякі окисно-відновні метали проявляють вищу ступінь інгібування в аеробних умовах, ніж в анаеробних, оскільки вони можуть відновлювати кисень до супероксиду і каталізувати хімічні реакції Фентона (Carlson et al., 2017; Gadd, 2009). Загроза, яку становлять токсичні метали для здоров'я живих організмів, посилюється через їхню постійну присутність у навколишньому середовищі.

Внаслідок бойових дій, які відбуваються на території України під час повномасштабної воєнної агресії росії, токсичні метали потрапляють у ґрунт та воду, забруднюючи природні ресурси та руйнують агроценози та природні біоценози (Wenning and Tomasi, 2023). Підсумовуючи дані DeepStateMAP станом на 08.01.2025 р., внаслідок військових дій тимчасово окуповано близько 27903 тис км² (18,54 %), деокуповано – 42,392 тис км² (7,02 %) (Deep StateMAP. 08.01.2025 р. Деокуповані території мають різний ступінь руйнувань та рівень забруднених територій (<https://deepstatemap.live/#6/49.4383200/32.0526800>).

Найчастіше в забруднених зонах після військових конфліктів виявляють наступні метали:

Свинець (Pb) – використовується в боєприпасах, зокрема в кулях, снарядах і вибухівці. Накопичується в ґрунті та воді.

Кадмій (Cd) – зустрічається в деяких видах боєприпасів і електронних компонентах військового обладнання. Легко поширюється у ґрунті.

Мідь (Cu) – використовується в снарядах, а також у броні та іншому військовому обладнанні. Сприяє деградації ґрунтів.

Ртуть (Hg) – може бути присутня у вибухових речовинах і військовій електроніці. Накопичується в ґрунті та харчових ланцюгах.

Залізо (Fe) – фрагменти боєприпасів або снарядів, корозія металевих уламків, що залиша-

ється після бойових дій. У порівнянні з іншими металами залізо менш токсичне, але у великих концентраціях може мати довготривалі наслідки для екосистем.

Хром (Cr) – використовується в металевих покриттях і боєприпасах.

Нікель (Ni) – може бути присутнім у військовій техніці, бронетехніці, сплавах боєприпасів.

Уран (U) – збіднений уран використовують у бронебійних боєприпасах для підсилення боєздатності снарядів. Уран небезпечний як через радіоактивність, так і через хімічну токсичність.

Як вже зазначалося, при перевищенні біологічних порогових концентрацій, більшість ме-

талів стають токсичними і можуть викликати тяжкі хронічні захворювання та ураження організму. В табл. 1 наведено основні ускладнення та патологічні стани, спричинені отруєнням важкими металами.

Біоремедіація – альтернативний та ефективний метод утилізації токсичних металів

Для подолання негативних наслідків впливу токсичних форм металів для довкілля та здоров'я людини, нагальним завданням постає знешкодження та очищення забруднених територій. Утилізація токсичних металів і відходів боєприпасів є складним завданням та вимагає застосування спеціальних методів, які залежать

Таблиця 1. Вплив металів та їхніх сполук на здоров'я людини та мікроорганізми, які залучені до біоремедіації відповідних металів

Метал	Ефект металів на здоров'я людини	Мікроорганізми залучені до біоремедіації
Pb	Енцефалопатія, периферична нейропатія, анемія, нефропатія, гіпертонія, атеросклероз, безпліддя, викидні	Бактерії: <i>Enterobacter cloacae</i> ¹ ; <i>Micrococcus luteus</i> ² Гриби: <i>Aspergillus niger</i> ³ ; <i>Phanerochaete chrysosporium</i> ⁴ ; <i>Candida albicans</i> ⁵
Cu	Гепатит, ниркова недостатність, шлунково-кишкові порушення, неврологічні порушення, артеріальна гіпертензія, серцева недостатність, зниження імунітету, гемолітична анемія	Бактерії: <i>Micrococcus luteus</i> ² ; <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁶ ; <i>Pseudomonas jessenii</i> ⁷ ; <i>Pseudomonas sp.</i> ⁸ Гриби: <i>Aspergillus niger</i> ³ ; <i>Phanerochaete chrysosporium</i> ⁴ ; <i>Beauveria caledonica</i> ⁹
Cr	Пневмоніт, астма, рак легенів, захворювання шкіри, гастроентерит, пошкодження печінки, ниркова недостатність, мутаген, токсичні ефекти	Бактерії: <i>Bacillus laterosporus</i> ¹⁰ ; <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁶ ; <i>Kocuria rhizophila</i> ¹¹ ; <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ¹² Гриби: <i>Aspergillus niger</i> ³ ; <i>Aspergillus flavus</i> ¹³
Fe	Гемохроматоз, цироз та рак печінки, кардіоміопатія, аритмія, діабет, артрит	Бактерії: <i>Pseudomonas sp.</i> ⁷ ; <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ¹⁴ Гриби: <i>Aspergillus sp.</i> ³ ; <i>Fomes fomentarius</i> ¹⁵
Cd	Ниркова недостатність, остеопороз, бронхіт, емфізема, рак легенів, гастрит, гепатит, репродуктивні порушення	Бактерії: <i>Bacillus licheniformis</i> ¹⁰ ; <i>Kocuria rhizophila</i> ¹¹ Гриби: <i>Aspergillus niger</i> ⁵ ; <i>Candida albicans</i> ⁵ ; <i>Aspergillus flavus</i> ¹³
Ni	Хронічний бронхіт, канцерогенні ефекти, артеріальна гіпертензія, нефротоксичність, пошкодження печінки, депресивні стани, аутоімунні захворювання	Бактерії: <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ⁶ ; <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ⁷ ; <i>Pseudomonas jessenii</i> ¹² Гриби: <i>Aspergillus sp.</i> ⁵ ; <i>Trichoderma harzianum</i> ¹⁶
U	Сильний канцероген та мутаген, неврологічні розлади, захворювання нирок, дихальної, серцево-судинної та кісткової систем, аутоімунні порушення	Бактерії: <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ¹⁴ ; <i>Anaeromyxobacter dehalogenans</i> ¹⁷ ; <i>Geobacter spp.</i> ¹⁷ Гриби: <i>Beauveria caledonica</i> ⁹ ; <i>Hymenoscyphus ericae</i> ¹⁸ ; <i>Serpula himantioides</i> ¹⁹ ; <i>Rhizopogon rubescens</i> ²⁰

Примітка. 1 – (Tahir et al., 2023); 2 – (Puyen et al., 2012); 3 – (Dursun et al., 2002); 4 – (Iqbal and Edyvean, 2004); 5 – (Qader and Shekha, 2023); 6 – (Kim et al., 2015); 7 – (Rajkumar and Freitas, 2008); 8 – (Havryliuk et al., 2024); 9 – (Fomina et al., 2005); 10 – (Zouboulis et al., 2004); 11 – (Haq et al., 2016); 12 – (Kang et al., 2005); 13 – (Anupong et al., 2022); 14 – (Tonietti et al., 2024); 15 – (Ali et al., 2017); 16 – (Racić et al., 2023); 17 – (Sanford et al., 2007); 18 – (Fomina et al., 2007); 19 – (Fomina et al., 2008); 20 – (Gadd and Fomina, 2011).

від їх типу, хімічного складу, фізичного стану та ступеня токсичності забруднювача. Так, механічна рекультивация ґрунтів вимагає розкопок, сортування, подрібнення, вилучення металевих компонентів, транспортування та подальшого ізолювання забруднення. Традиційні фізико-хімічні методи очищення, перебачають перетворення токсичних металів у нерозчинні та нетоксичні форми із застосуванням іонообмінних смол або сорбентів, мембранної фільтрації, цементації, фотокаталізу, електричного поля для переміщення металів до електродів у забрудненому ґрунті, високотемпературної плазми для розкладання металовмісних матеріалів на стабільні компоненти та інші. Також загальноприйняті процедури видалення та відновлення важких металів з розчинів включають процеси адсорбції, реакції окислення або відновлення, хімічне осадження, електрохімічні методи, випарне відновлення, іонний обмін, зворотний осмос і фільтрацію осаду. Варто зазначити, що вищезазначені традиційні методи очищення забруднених територій є вартісноємними, вимагають значних енергетичних витрат, потребують дорогого спеціалізованого обладнання та реагентів, витрат на транспортування. Більшість з цих методів є неефективними, коли концентрація металу в розчині менша за 100 мг/л (Ahluwalia and Goyal., 2007). Крім того, під час фізико-хімічної обробки часто утворюються вторинні відходи, які потребують додаткової обробки чи утилізації, що підвищує загальні витрати.

Альтернативним та інноваційним підходом наразі є застосування біологічних методів відновлення ґрунту, забрудненого залишками знищеної військової техніки та боєприпасів. Процес біоремедіації використовує здатність мікроорганізмів природньо взаємодіяти з металами, які присутні в навколишньому середовищі, і включати їх у свої метаболічні процеси і, як вже зазначалося, має переконливу перевагу над іншими традиційними процесами через мінімальний вплив на навколишнє середовище та економічну ефективність. Будучи найдавнішими на Землі, мікроорганізми розвинули безліч систем для взаємодії з металами у всіх аспектах росту, метаболізму та диференціації (Gadd, 2017). Метали можуть взаємодіяти з мікробами прямо або опосередковано, залеж-

но від металу, його концентрації, виду та мінеральної структури, організму та середовища, в якому відбувається взаємодія (Gadd, 2010). Доведено, що симбіотична синергія між грибами і рослинами підвищує ефективність біоремедіації. Так, багато рослин утворюють мікоризні асоціації з грибами, які допомагають їм поглинати як поживні, так і забруднюючі речовини, включаючи метали. У поєднанні з грибами, які можуть трансформувати ці забруднювачі, процес очищення і відновлення ґрунтів рослинами стає більш ефективним (Fomina et al., 2020).

Таким чином, економічна та екологічна перевага біоремедіації полягає в її природності та мінімальному впливу на екосистему, що робить її доступною і ефективною альтернативою традиційним методам.

Біодоступність – основний фактор біоремедіації металів

Розуміння біодоступності є ключовим для оцінки потенційної токсичності металевих елементів та їхніх сполук та для розробки стратегій екологічного очищення забруднених територій. Мікробіота впливає на біодоступність металів через метаболічну активність і різноманітні стратегії виживання (Sullivan and Gadd, 2019). Біодоступність металів визначається ступенем їх спроможності для поглинання, хімічної трансформації або утилізації мікроорганізмами у забрудненому середовищі. Цей процес залежить від фізико-хімічних властивостей металу, характеристик середовища та унікальних біологічних механізмів мікроорганізмів, які використовують для очищення ґрунтів. Виявлення таких мікроорганізмів та виділення їх із забруднених середовищ, а також дослідження механізмів їх стійкості та взаємодії з небезпечними сполуками металів є важливим етапом розроблення ефективної природоохоронної технології. В табл. 1 наведено основні типи бактерій та грибів, які проявляють здатність до біоремедіації токсичних металів завдяки біодоступності останніх.

Основні аспекти біодоступності металів наступні:

- *Хімічна форма металу.* Метали в середовищі можуть бути присутні в різних формах, зокре-

ма, у вигляді іонів (наприклад, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) вони є найбільш біодоступними, оскільки мікроорганізми можуть легко їх засвоювати в якості свого природнього субстрату. Metали можуть утворювати комплекси з гуміновими кислотами або іншими органічними речовинами, що впливає на їхню доступність. Metали в твердих фазах виявляються менш біодоступними, хоча деякі мікроорганізми здатні мобілізувати їх через хімічні реакції.

• *pH та окисно-відновний потенціал середовища.* pH ґрунту є одним з найважливіших факторів, що визначають доступність металів. У кислому середовищі більшість металів перебувають у формі іонів, що підвищує їх біодоступність. У лужному середовищі вони можуть випадати в осад у вигляді оксидів або гідроксидів. Окисно-відновний потенціал (Eh) є ще одним важливим фактором, що визначає біодоступність і токсичність металів. Різні валентні стани металів відрізняються за своєю токсичністю, натомість вони можуть змінювати свою валентність (наприклад, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), що впливає на їх розчинність і, відповідно, біодоступність для мікроорганізмів (Antoniadis et al., 2017).

• *Екологічні умови та властивості середовища.* Температура, наявність органічних і неорганічних субстратів, вологість і аерація середовища суттєво впливають на ефективність біоремедіації. Наявність інших іонів в середовищі (наприклад, Ca^{2+} , Mg^{2+}) можуть знижувати біодоступність металів через конкуренцію за зв'язування з мікроорганізмами

• *Мікробні механізми підвищення біодоступності.* Мікроорганізми відіграють важливу роль у підвищенні біодоступності металів у навколишньому середовищі завдяки своїй здатності синтезувати ферменти, які можуть змінювати хімічний стан металів шляхом окислення чи відновлення, підвищувати розчинність металів, сприяти утворенню хелатів або руйнуванню органічних і неорганічних сполук, які зв'язують метали.

Серед основних типів ферментів та сполук, які підвищують біодоступність металів варто виділити наступні:

Окислювальні ферменти. Лаккази (лактазо-подібні оксидази) окислюють фенольні й ароматичні сполуки, звільняючи метали, які були

зв'язані органічними речовинами. Наприклад, гриби роду *Trametes* виділяють лаккази, що допомагають у мобілізації міді (Cu). Фероз-оксидоредуктази (Fe(II)-оксидази) здійснюють окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} , що сприяє утворенню розчинних сполук заліза. Так, залізобактерія *Acidithiobacillus ferrooxidans* виділяє ферменти для окислення заліза під час біовилуговування і відіграє важливу роль у круговороті заліза в природі (Tonietti et al., 2024). Сульфур-оксидази окислюють сірковмісні сполуки, що призводить до утворення сульфатів і кислот, які розчиняють метали. Меланін-асоційовані ферменти окислюють метали, утворюючи зв'язки з меланіном, який може утримувати токсичні метали. Наприклад, гриби *Cryptococcus neoformans* виділяють ферменти для синтезу меланіну, який зв'язує іони заліза. Міцеліальні пероксидази (лігнін-пероксидази) розщеплюють складні органічні молекули, звільняючи метали, які перебували в органічних матрицях, виділяються грибами *Phanerochaete chrysosporium*.

Відновлювальні ферменти. Ці ферменти знижують окислювальний стан металів, перетворюючи їх у більш біодоступні форми через відновлення. Хромредуктази відновлюють Cr^{6+} (високотоксична форма) до Cr^{3+} (менш токсична і біодоступна). Приклади: бактерії – *Pseudomonas spp.*, *Shewanella oneidensis*, *Escherichia coli*; гриби – *Aspergillus spp.* та *Penicillium spp.* Бактерія *Shewanella oneidensis* продукує фермент уранілредуктазу, що відновлює ураніл (UO_2^{2+}) до нерозчинного урану (UO_2). Гриби роду *Mortierella* каталізують редокс-реакції, перетворюючи токсичні форми збідненого урану у менш токсичні (Gadd and Fomina, 2011; Fomina et al., 2020).

Гідролітичні ферменти. Ці ферменти руйнують органічні сполуки, що зв'язують токсичні метали, вивільняючи їх. Наприклад, гриби *Trichoderma spp* розщеплюють целюлозу, звільняючи метали, які були зв'язані у структурі органічних речовин. Ферменти фосфатази розщеплюють органофосфати, виділяючи нерозчинні фосфати, які зв'язують метали у формі осаду. Так, бактерії *Bacillus subtilis* виділяють фосфатази, які осаджують іони свинцю (Pb^{2+}). Такі гриби, як *Penicillium spp.*, розщеплюють органічні фосфати, звільняючи нерозчинні метали у формі фосфатів ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$). Ртутьорга-

нічна ліаза є спеціалізованим ферментом, який каталізує розщеплення метилртуті (CH_3Hg^+) до неорганічної ртуті (Hg^{2+}) та метану (CH_4). Цей фермент є ключовим компонентом систем детоксикації ртуті в багатьох мікроорганізмів.

Виділення органічних кислот. Органічні кислоти (лимонна, шавлева, глюконова, оцтова, яблучна та інші), які продукуються мікроорганізмами, можуть знижувати рН середовища та підвищувати розчинність металевих сполук, роблячи їх біодоступними. Крім того, органічні кислоти одночасно є джерелом лігандів, які теж можуть за рахунок хелатування утворювати розчинні комплекси з металами і тим самим підвищувати їх мобільність, наприклад ураніацетат (Fomina et al., 2007). Бактерії *Pseudomonas spp.* та *Bacillus spp.* продукують оксалову, лимонну, глюконову кислоти; *Acidithiobacillus ferrooxidans* виділяє сірчану кислоту. Гриби *Aspergillus niger* виділяють лимонну, глюконову, шавлеву кислоти; *Penicillium spp.* —шавлеву та винну які ефективно розчиняють метали (Fomina et al., 2005; Antoniadis et al., 2017; Gadd et al., 2014).

Секреція сидерофорів. Сидерофори — це низькомолекулярні сполуки, які є природними хелаторами, що виробляються багатьма мікроорганізмами, виконують важливі екологічні та біохімічні функції. Хелатування металів під час біоремедіації є ключовим механізмом, який забезпечує зв'язування іонів металів з хелатуючими сполуками, що виробляються мікроорганізмами. Цей процес може сприяти зниженню токсичності металів і їхньому переміщенню або видаленню з навколишнього середовища. Хелатування може відбуватися як під час біосорбції, так і під час біоаккумуляції, але механізми та роль цього процесу відрізняються. Так, під час біосорбції хелатування відбувається пасивно (не потребує енергії), на поверхні клітини, процес швидкий та оборотний, тоді як при біоаккумуляції хелатування відбувається пасивно всередині клітини, процес активний (потребує енергії), повільний та довготривалий. Спочатку вважалося, що мікроорганізми здатні захоплювати лише Fe(III) і робити його доступним для клітинного метаболізму, однак нещодавні дослідження встановили значну роль сидерофорів у комплексуванні з широким спектром есен-

ціальних і не есенціальних металів, включаючи Cr, Co, Pb, Mo, Mn і Zn. Так, ціла низка бактерій (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Azotobacter*, *Escherichia*) та грибів (*Aspergillus*, *Penicillium*) здатні виділяти сидерофори (ентеробактин, піовердин, фероксамін) та хелатувати ці метали, перетворюючи їх на біодоступні (Kaviani et al., 2017; Saad et al., 2017).

Таким чином, біодоступність металу під час біоремедіації визначає здатність мікроорганізмів взаємодіяти з металами, які присутні в навколишньому середовищі, і включати їх у свої метаболічні процеси. Ця властивість є визначальною для ефективного очищення забруднених територій від важких металів або інших токсичних елементів.

Біосорбція, біоаккумуляція, мобілізація та іммобілізація — основні процеси біоремедіації металів

На сьогодні відома низка біоремедіаційних методів очищення забруднених важкими металами ґрунтів. Зокрема, використовуються такі поняття як мобілізація та іммобілізація — процеси переміщення або фіксації важких металів у ґрунті або водному середовищі за допомогою біологічних агентів, а також біосорбція та біоаккумуляція — це процеси, пов'язані з накопиченням речовин (зокрема токсичних) у живих організмах, але вони відрізняються механізмом і принципом дії. Широкомасштабне техніко-економічне обґрунтування біосорбційних процесів показало, що мертва біомаса є більш придатною, ніж підхід біоаккумуляції, який передбачає використання живих організмів і, таким чином, вимагає постачання поживних речовин і складної системи біореакторів. Варто зазначити, що процеси біосорбції та іммобілізації часом можуть перекриваються, оскільки спільні наслідки — зв'язування металів та зменшення їх рухливості. Мікроорганізми, які розвинули стійкість до іонів металів, використовують ці методи для свого подальшого існування в забрудненому металами середовищі. В табл. 2 наведено основні механізми та характеристики процесів біосорбції, біоаккумуляції, мобілізації та іммобілізації.

Розглянемо нижче особливості кожного із перелічених процесів залучених до біоремедіації металів.

Біосорбція — це процес пасивного накопичення речовин (наприклад, токсичних металів або інших забруднювачів) на поверхні живих і неживих клітин, організмів, або їх фрагментів. У випадку живих організмів іони металів сорбуються на поверхні клітин або тканин організму, не проникаючи всередину. Біосорбція відбувається завдяки фізико-хімічним взаємодіям між поверхнею клітин та молекулами речовини, зазвичай є швидким процесом, і здійснюється через механізми іонного обміну, електростатичного притягання, комплексоутворення, ковалентного зв'язування, адсорбції та осадження (Naddafi et al., 2007). Мікроорганізми мають унікальні поверхневі властивості — наявність карбоксильних, сульфгідрильних, амінних чи фосфатних груп дозволяє їм створювати хелатні комплекси з іонами металів, які адсорбуються на поверхні клітинних стінок.

Дослідження з *Sporosacrina pasteurri* показали, що ця бактерія може ефективно біопреципітувати Zn, Cd, Pb і Cu (Mugwar and Harbottle, 2016). Автори припустили, що утворення карбонатних іонів з наступним осадженням було основним механізмом, коли клітини були живі. Перевірка доступності металу в дослідженнях з мертвими клітинами показала ефективно видалення свинцю в широкому діапазоні концентрацій (0,05–5 мМ) і повне видалення Cu і Cd при нижчих концентраці-

ях, 0,01 і 0,03 мМ відповідно. Ці результати підкреслюють специфіку металів у взаємодії як з живими, так і з мертвими клітинами.

Явище біосорбції в мікроорганізмах не обмежується бактеріями. Грибна біомаса також має високу щільність місць зв'язування металів на одиницю площі та високу сорбційну здатність до металів. Насправді клітини грибів можуть демонструвати вищу здатність поглинати метали, ніж глини, що робить мікробну сорбцію вирішальною для біодоступності металу (Gadd, 2009). Грибно-глинисті біомінеральні сорбенти також мають високу біосорбуючу здатність завдяки великій площі поверхні, високій сорбційній спорідненості та механічній міцності глинистих мінералів (Fomina and Skorochod, 2020). Хімічні та фізичні механізми біосорбції за участю грибів можуть включати іонний обмін, комплексоутворення, утворення водневих зв'язків, гідрофобні взаємодії та сили Ван-дер-Ваальса, захоплення в системі фібрилярних капілярів і просторів міцелію. Потенційні сайти, що зв'язують метали, в грибній біомасі можуть включати ацетоамінні групи хітину в клітинних стінках грибів, а також карбоксильні групи органічних кислот, полісахаридів, (полі)фенолів/хінонів і меланінів. Деякі мікроскопічні гриби утворюють меланіни, які можуть зв'язувати токсичні метали та утримувати їх у стабільній формі на поверхні клітинних стінок (Fomina and Gadd, 2014).

Таблиця 2. Основні характеристики та відмінності механізмів, які притаманні біосорбції, біоаккумуляції, мобілізації та іммобілізації

Біосорбція	Біоаккумуляція	Мобілізація	Іммобілізація
<i>Механізм дії</i>			
Пасивна сорбція	Активний транспорт	Розчинення, редукція	Осадження, окислення
<i>Мета</i>			
Фізико-хімічне зв'язування металів на поверхні клітин або їх фрагментів	Накопичення всередині живих клітин та їх зовнішніх екзополімерних (EPS) оболонки	Переведення металів у розчинну форму	Зменшення рухомості та токсичності металів (в тому числі, утворення мінералів — біомінералізація)
<i>Результат</i>			
Тимчасова детоксикація	Постійне накопичення	Перехід у мобільну форму	Фіксація металу в середовищі або в біомасі

Клітинні стінки бактерій роду *Pseudomonas* містять ліпополісахариди, які сприяють зв'язуванню іонів різних металів, таких як свинець, кадмій, мідь та інших.

Біоаккумуляція – це активний процес, залежний від метаболічної енергії мікроорганізмів. Іншими словами, біоаккумуляція – це не тільки невід’ємні притаманні біомісі процеси біосорбції, а й енергозалежна система транспорту важких токсичних металів всередину клітин. На відміну від біосорбції у неживих клітин, біоаккумуляція відбувається через активне поглинання речовин і їх поступове накопичення у клітинах. У процесі біоаккумуляції використовуються живі клітини мікроорганізмів, які здатні накопичувати токсичні метали та інші забруднювачі всередині себе через активні метаболічні механізми. Білки та пептидні ліганди можуть бути здатні захоплювати важкі метали після їх проникнення у внутрішньоклітинний простір (Mishra and Malik, 2013). Термін «метаболічно активний» у цьому контексті означає, що біоаккумуляція обов’язково вимагає наявності активної клітини, що створює особливі умови, такі як потреба в поживних речовинах для підтримки і поширення біомаси, а також специфічний рівень аерації для забезпечення аеробних або анаеробних вимог. Цікаво відзначити, що в залежності від концентрації металу мікроорганізми переносять всередину та накопичують токсичні метали з різною ефективністю. Так, металорезистентний штам *Aspergillus sp* при концентрації 100 мг/л розчину здатен накопичувати метали з наступною ефективністю: Pb > Zn > Cu > Cr > Ni, тоді як ефективність накопичення металу з 250 мг/л розчину виявлено в наступному порядку: Pb > Cr > Cu > Zn. Варто відзначити, що процес біоаккумуляції може бути тривалим і здатний викликати токсичний вплив на сам організм, оскільки речовини накопичуються всередині, а не тільки на поверхні.

Імобілізація – це процес, який спрямований на фіксацію токсичних металів у ґрунті або переведення їх у нерозчинній формі, зменшуючи їх рухливість та токсичність. Мікроорганізми здатні осаджувати метали у вигляді карбонатів, сульфідів, фосфатів або оксидів. Одним з ефективних видів імобілізації розчинних сполук міді є мікробне відновлення

Cu(II) до нерозчинного Cu(I) у формі оксиду $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow$.



Метаболічно активні мікроорганізми є донорною системою, а високопотенціальні сполуки Cu^{2+} – акцепторною системою. Найбільш ефективно імобілізація металів відбувається шляхом відновлення за умови істотної різниці між донорною (мікроорганізми) та акцепторною (метал-окисник) системами, а отже, найбільш ефективно відновлення металів має здійснюватися низько потенціальними облигатно анаеробними мікроорганізмами. Відомо, що анаеробні воденьсинтезувальні бактерії створюють найнижчий окисновідновний потенціал у середовищі культивування ($E_h = -414$ мВ), а отже, є найбільш ефективними для мікробного відновлення Cu^{2+} . В лабораторних умовах було встановлено, що купрумрезистентний штам *Pseudomonas lactis* здатен імобілізувати сполуки міді до нерозчинного та нетоксичного оксиду $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow$ з ефективністю 77 % (Havryliuk et al., 2024). Гриби родів *Trichoderma* і *Suillus* також можуть приймати участь у зниженні токсичності сполук міді за рахунок осадження.

Сульфатвідновлювальні *Desulfovibrio desulfuricans* здатні осаджувати кадмій та свинець у вигляді сульфідів (CdS, PbS) під час окислення лактату або інших органічних матеріалів, утворюючи сірководень, який утворює нерозчинні комплекси з цими токсичними металами (Huang et al., 2023; Sani et al., 2001).

Деякі бактерії сприяють біомінералізації, утворюючи стабільні мінеральні структури. *Bacillus subtilis* утворюють урановмісні фосфати, які є нерозчинними. Мікоризні гриби *Hymenoscyphus ericae* продемонстрували здатність до значної біомінералізації збідненого урану та оксидів урану з утворенням численних кристалів, в яких, за даними рентгенівського мікроаналізу, уран у вигляді іону уранілу був зв’язаний з фосфором, тобто термодинамічно стабільні уранілфосфатні біомінерали. При цьому гриби були здатні накопичувати до 300–400 мг урану на 1 г сухої маси, зменшуючи його біодоступність у навколишньому середовищі (Fomina et al., 2007).

Нарешті, як зазначалося у попередньому розділі, мікроорганізми відновлюють токсичні

та рухомі форми металів до менш токсичних і нерозчинних форм (наприклад, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$). Таким чином, іммобілізація спрямована на зменшення рухомості та біодоступності важких металів шляхом їх фіксації у ґрунті або переводом у нерозчинні форми.

Варто зазначити, що наразі перед звичайними способами культивування надають перевагу культурам грибів, іммобілізованим в носії, через їхню біохімічну стабільність, підвищену продуктивність, можливість багаторазового використання та відносно низькі витрати на культивування. Це значно знижує ризик токсичності для екосистеми.

Мобілізація – це процес, під час якого токсичні метали переходять у рухому, більш розчинну форму, що дозволяє їх легше видалити з середовища. Мобілізація може бути корисною, коли метали потрібно перемістити до мікроорганізмів, які зможуть їх поглинути. Мікроби зазвичай мобілізують токсичні метали із забруднених ділянок, використовуючи такі механізми, як вилуговування, хелатування, метилювання та окисно-відновне перетворення металів. Органічні кислоти, які виділяють мікроорганізми допомагають розчинити метали, а застосування хелатів (сполук, що зв'язуються з іонами металів) підвищують дану розчинність. Наприклад, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Penicillium* виділяють лимонну кислоту, оксалатну та інші органічні кислоти, які підвищують розчинність металів у ґрунті, зокрема кадмію (Cd), міді (Cu) та цинку (Zn). Мікоризні гриби родини *Glomeraceae* та *Gigasporaceae* можуть мобілізувати метали через секрецію органічних кислот, сприяючи їх доступності для рослин.

Зокрема, відомо, що позаклітинна екскреція органічних кислот відіграє ключову роль у модулюванні біодоступності металів у ґрунтового середовищі. У грибів виділення шавлевої кислоти є важливим фактором для розчинення металів. Наприклад, утворення оксалату Pb спостерігалось в дослідженнях з *Aspergillus niger*, *Paecilomyces javanicus* та *Beauveria caledonica* (Fomina et al., 2005). Дослідження забруднених свинцем ґрунтів полігонів показало, що багато ізолятів грибів здатні продукувати низку низькомолекулярних органічних кислот, включаючи шавлеву, лимонну, яблучну,

мурашину, та оцтову кислоти (Sullivan et al., 2012). Ці ізоляти демонстрували різний ступінь толерантності до Pb з точки зору гіфального росту та зон очищення від PbCO_3 . Продукування органічної кислоти залежало від вибору середовища, що підкреслює складність вивчення метаболічних взаємодій мікроорганізмів з металами *in vitro*. Шавлева кислота здатна розчинити порівняно велику кількість Pb, порівняно з лимонною, яблучною та оцтовою кислотами (Debela et al., 2010). Показано, що шавлева кислота значно зменшує накопичення Cd у *Paxillus involutus*, а інші органічні кислоти роблять це меншою мірою, включаючи лимонну, фумарову, яблучну та бурштинову кислоти (Bellion et al., 2006). Сидерофори також відіграють важливу роль у мобілізації металів (переважно заліза) та транспортуванні його до клітини. Так, сидерофори зв'язують Fe^{3+} у зовнішньому середовищі, утворюючи міцний хелатний комплекс, який транспортується всередину клітини за допомогою спеціальних рецепторів. Усередині клітини залізо вивільняється для метаболічних потреб зазвичай через зниження окисного стану до Fe^{2+} .

Отже, мобілізація та іммобілізація – це методи біоремедіації, які дозволяють або витягувати важкі метали із забруднених середовищ, або фіксувати їх для запобігання подальшому розповсюдженню. Мобілізація є ефективною для вилучення металів із забруднених зон, тоді як іммобілізація забезпечує стабілізацію та зниження ризиків поширення токсичних елементів. Поєднання обох підходів у залежності від типу забруднення та умов середовища дозволяє досягти оптимальних результатів у біоремедіації.

Висновки

Біоремедіація є інноваційним методом очищення навколишнього середовища токсичними металами внаслідок військових дій. Цей метод передбачає використання живих організмів для зменшення та/або відновлення забруднюючих факторів до менш небезпечних форм, використовуючи діяльність водоростей, бактерій, грибів або рослин. Біоремедіація є привабливою альтернативою фізичним і хімічним методам очищення, тому активне використання мікроорганізмів відіграє значну

роль у ремедіації токсичних металів. Крім того, використання мікроорганізмів для відновлення забрудненого довкілля є стійким і допомагає зберегти природний стан забрудненого довкілля з довгостроковими екологічними вигодами. Ще однією перевагою застосування біоремедіації для відновлення екосистем є значна економічна ефективність, яка полягає в її природності, низьких експлуатаційних витратах і можливості застосування на великих територіях. Таким чином, розроблення нових методів біоремедіації екосистем з використанням мікробіомних консорціумів є важливим міжгалузевим завданням, а з'ясування притаманних цим процесам механізмів є актуальним напрямком наукових досліджень.

Автори висловлюють щирю подяку Марині Фоміній (головний науковий співробітник Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України) за підтримку та корисні обговорення під час підготовки цього огляду.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Фінансування. Це дослідження не отримувало будь-якого конкретного гранту від фінансуючих установ у державному, комерційному або некомерційному секторах.

BIOREMEDIATION OF ECOSYSTEMS USING MICROBIOLOGICAL TECHNOLOGIES

S.A. Kravchenko, S.O. Abramov,
O.O. Tytarenko, M.O. Ktiitov

Kyiv Institute of the National Guard of Ukraine,
Ministry of Internal Affairs of Ukraine,
Oborony Kyieva str., 7, 03179, Kyiv, Ukraine
Institute of Molecular Biology and Genetics, National
Academy of Science of Ukraine,
Zabolotnogo str., 150, 03680, Kyiv, Ukraine
Ukrainian State University of Science and
Technologies, Ukraine
Lazariana St., 2, 49010, Dnipro, Ukraine

E-mail: sergeyr1b3@gmail.com, abramovs706@gmail.com,
titarenkoaleksey1978@gmail.com, kingu@ngu.gov.ua

The disposal of toxic metals and ammunition waste is an important component of environmental safety and protection. In this aspect, the development of new methods and technologies that will allow to quickly and effectively deal with the consequences of contamination and reduce their impact on the environment and

human health is extremely important. An alternative to traditional physical and chemical methods of cleaning up contaminated areas is now being offered by such a promising method as bioremediation, a process of converting (transforming) hazardous chemical compounds containing toxic metals into non-toxic or less toxic substances with the participation of various microorganisms. Understanding bioavailability is key to assessing the potential toxicity of metal elements and their compounds and to developing strategies for environmental cleanup of contaminated areas. The bioavailability of metals is determined by the degree of their ability to be absorbed, chemically transformed or utilized by microorganisms in the contaminated environment. The main aspects of metal bioavailability are determined by the chemical form of the metal, redox potential, pH, as well as environmental conditions (temperature, substrates, humidity, aeration). Microorganisms play an important role in increasing the bioavailability of metals by acidifying the environment (protonolysis), forming chelates that bind metals, and their ability to synthesize enzymes that can change the chemical state of metals by oxidation or reduction. The article discusses the key processes by which microorganisms realize bioremediation of toxic metals, including biosorption, bioaccumulation, mobilization and immobilization.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Ahluwalia, S.S., and Goyal, D., Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresour. Technol.*, 2007, vol. 98, no. 12, pp. 2243–2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- Ali, A., Guo, D., Mahar, A., et al., Mycoremediation of Potentially Toxic Trace Elements – a Biological Tool for Soil Cleanup: A Review, *Pedosphere*, 2017, vol. 27, no. 2, pp. 205–222. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60311-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60311-4)
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen S.M., et al., Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation – A review, *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 171, pp. 621–645. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>
- Anupong, W., Jutamas, K., On-Uma, R., et al., Bioremediation competence of *Aspergillus flavus* DDN on pond water contaminated by mining activities, *Chemosphere*, 2022, vol. 304, p. 35250. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135250>
- Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., et al., Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium, *Toxicology*, 2002, vol. 180, no. 1, pp. 5–22. [https://doi.org/10.1016/s0300-483x\(02\)00378-5](https://doi.org/10.1016/s0300-483x(02)00378-5)
- Bellion, M., Courbot, M., Jacob, C., et al., Extracellular

- and cellular mechanisms sustaining metal tolerance in ectomycorrhizal fungi, *FEMS. Microbiol. Lett.*, 2006, vol. 254, no. 2, pp. 173–181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2005.00044.x>
- Carlson, H., Deutschbauer, A., and Coates, J., Microbial metal resistance and metabolism across dynamic landscapes: high-throughput environmental microbiology, *F1000Res*, 2017, vol. 6, p. 1026. <https://doi.org/10.12688/f1000research.10986.1>
- Debela, F., Arocena, J.M., Thring, R.W., et al., Organic acid-induced release of lead from pyromorphite and its relevance to reclamation of Pb-contaminated soils, *Chemosphere*, 2010, vol. 80, no. 4, pp. 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.025>
- Duffus, J., «Heavy metals» a meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2002, vol. 74, no. 5, pp. 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- Dursun, A.; Uslu, G., Cuci, Y., et al., Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*, *Process. Biochem.*, 2002, vol. 38, pp. 1647–1651. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(02\)00075-4](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(02)00075-4)
- Fashola, M.O., Ngole-Jeme, V.M., and Babalola, O.O., Heavy Metal Pollution from Gold Mines: Environmental Effects and Bacterial Strategies for Resistance, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2016, vol. 13, no. 11, p. 1047. <https://doi.org/10.3390/ijerph13111047>
- Fomina, M., and Gadd, G.M., Metal and mineral transformations: a mycoremediation perspective. In: *Robson GD, West P van, Gadd G, eds. Exploitation of Fungi British Mycological Society Symposia*, 2007, pp. 236–254. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511902451.014>
- Fomina, M., Hillier, S., Charnock, J.M., et al., Role of oxalic acid overexcretion in transformations of toxic metal minerals by *Beauveria caledonica*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, vol. 71, no. 1, pp. 371–381. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.371-381.2005>
- Fomina, M., Charnock, J.M., Hillier, S., et al., Fungal transformations of uranium oxides, *Environ. Microbiol.*, 2007, vol. 9, no. 7, pp. 1696–1710. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01288.x>
- Fomina, M., Charnock, J.M., Hillier, S., et al., Role of fungi in the biogeochemical fate of depleted uranium, *Curr. Biol.*, 2008, vol. 18, no. 9, pp. 375–377. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.03.011>
- Fomina, M., Hong, J.W., and Gadd, G.M., Effect of depleted uranium on a soil microcosm fungal community and influence of a plant-ectomycorrhizal association, *Fungal. Biol.*, 2020, vol. 124, no. 5, pp. 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2019.08.001>
- Fomina, M., and Skorochood, I., Microbial Interaction with Clay Minerals and Its Environmental and Biotechnological Implications, *Minerals*, 2020, vol. 10, no.10, p. 861. <https://doi.org/10.3390/min10100861>
- Fomina, M., and Gadd, G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresour. Technol.*, 2014, vol. 160, pp. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Fomina, M.A., Alexander, I.J., Colpaert, J.V., et al., Solubilization of toxic metal minerals and metal tolerance of mycorrhizal fungi, *Soil. Biol.d Biochem.*, 2005, vol. 37, no. 5, pp. 851–866. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.10.013>
- Gadd, G.M., Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation, *Microbiology*, 2010, vol. 156, no. 3, pp. 609–643. <https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0>
- Gadd, G.M., Geomicrobiology of the built environment, *Nat. Microbiol.*, 2017, vol. 2, pp. 16275. <https://doi.org/10.1038/nmicrobiol.2016.275>
- Gadd, G.M., Biosorption:critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, vol. 84, no. 1, pp. 13–28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
- Gadd, M., and Fomina, M., Uranium and Fungi, *Geomicrobiology J.*, 2011, vol. 28, nn. (5–6), pp. 471–482. <https://doi.org/10.1080/01490451.2010.508019>
- Gadd, G.M., Geomicrobiology of the built environment, *Nat. Microbiol.*, 2017, vol. 2, pp. 16275. <https://doi.org/10.1038/nmicrobiol.2016.275>
- Gadd, G.M., Bahri-Esfahani, J., Li, Q., et al., Oxalate production by fungi: significance in geomycology, biodeterioration and bioremediation, *Fungal Biol. Rev.*, 2014, vol. 28, pp. 36–55. <https://doi.org/10.1016/j.fbr.2014.05.001>
- Gao, B., Chi, L., and Mahbub, R., Multi-Omics Reveals that Lead Exposure Disturbs Gut Microbiome Development, Key Metabolites, and Metabolic Pathways, *Chem. Res. Toxicol.*, 2017, vol. 30, no. 4, pp. 996–1005. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00401>
- Geris, R., Malta, M., Soares, L.A., et al., A Review about the Mycoremediation of Soil Impacted by War-like Activities: Challenges and Gaps, *J. Fungi (Basel)*, 2024, vol. 10, no. 2, pp. 94. <https://doi.org/10.3390/jof10020094>
- Haq, F., Butt, M., Ali, H., et al., Biosorption of cadmium and chromium from water by endophytic *Kocuria rhizophila*: equilibrium and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol.57, no. 42, pp. 19946–19958. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109561>
- Havryliuk, O., Rathee, G., Blair, J., et al., Unveiling the

- Potential of CuO and Nanoparticles against Novel Copper-Resistant *Pseudomonas* Strains: An In-Depth Comparison, *Nanomaterials*, 2024, vol. 14, no. 20, p. 1644. <https://doi.org/10.3390/nano14201644>
- Horiunova, I.I., Krasnylenko, Yu.A., Yemets A.I., et al., Involvement of plant cytoskeleton in cellular mechanisms of metal toxicity, *Cytol. Genet.*, 2016, vol. 50, no. 1, pp. 57–67. <https://doi.org/10.3103/S0095452716010060>
- Huang, X., Yang, Z., Dai, W., et al., Mediated biosynthesis of CdS QDs by EPS from *Desulfovibrio desulfuricans* sub sp. under carbon source-induced reinforcement, *J. Hazard. Mater.*, 2023, vol. 459, p 132146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132146>
- Iqbal, M., and Edyvean, R., Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Miner. Eng.*, 2004, vol. 17, pp. 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.014>
- Kang, S.Y., Lee, J.U., and Kim, K.W., Metal removal from wastewater bacterial sorption: kinetics and competition studies, *Environ. Technol.*, 2005, vol. 26, no. 6, pp. 615–624. <https://doi.org/10.1080/09593330.2001.9619501>
- Kaviani, S., Izadyar, M., and Housaindokht, M.R., A DFT study on the complex formation between desferriethiocin and metal ions (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), *Comput. Biol. Chem.*, 2017, vol. 67, pp. 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.compbiolchem.2016.12.012>
- Kim, I.H., Cho, J.H., and Joo, J.O., Development of a Microbe-Zeolite Carrier for the Effective Elimination of Heavy Metals from Seawater, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, vol. 25, pp. 1542–1546. <https://doi.org/10.4014/jmb.1504.04067>
- Kosakivska, I.V., Babenko, L.M., Romanenko, K.O., et al., Molecular mechanisms of plant adaptive responses to heavy metals stress, *Cell. Biol. Int.*, 2021, vol. 45, pp. 258–272. <https://doi.org/10.1002/cbin.11503>
- Lemire, J.A., Harrison, J.J., and Turner, R.J., Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2013, vol. 11, no. 6, pp. 371–384. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3028>
- Martínez, C.E., and Motto, H.L., Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environ. Pollut.*, 2000, vol.107, no. 1, pp. 153–158. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00111-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00111-6)
- Mishra, A., and Malik, A., Recent Advances in Microbial Metal Bioaccumulation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 43, no.11, pp. 1162–1222. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.627044>
- Mugwar, A.J., and Harbottle, M.J., Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation, *J. Hazard. Mater.*, 2016, vol. 314, pp. 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.039>
- Naddafi, K., Nabizadeh, R., Saeedi, R., et al., Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column, *J. Hazard. Mater.*, 2007, vol. 147, no.3, pp.785–791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.122>
- Puyen, Z.M., Villagrasa, E., and Maldonado, J., Biosorption of lead and copper by heavy-metal tolerant *Micrococcus luteus* DE2008, *Bioresour. Technol.*, 2012, vol. 126, pp. 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.036>
- Qader, M.Q., and Shekha, Y.A., Bioremediation of Heavy Metals by using *Aspergillus niger* and *Candida albicans*, *ZANCO J. Pure Appl. Sci.*, 2023, vol. 35, no.3, pp. 180–186. <https://doi.org/10.21271/zjpas.35.3.16>
- Raćić, G., Vukelić, I., Kordić, B., et al., Screening of Native Trichoderma Species for Nickel and Copper Bioremediation Potential Determined by FTIR and XRF, *Microorganisms*, 2023, vol. 11, no. 3, pp. 815. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030815>
- Rajkumar, M., and Freitas, H., Influence of metal resistant-plant growth-promoting bacteria on the growth of *Ricinus communis* in soil contaminated with heavy metals, *Chemosphere*, 2008, vol. 71, no. 5, pp. 834–842. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.038>
- Rasool, F.U., Ahmad, L., Hassan, A., et al., Phytoremediation: An Effective Way to Treat Heavy Metal Contamination – A Review, *Curr. J. Appl. Sci. Technol.*, 2023, vol. 42, no. 47, pp. 92–99. <https://doi.org/10.9734/cjast/2023/v42i474320>
- Saad, E.M., Sun, J., Chen, S., et al., Siderophore and Organic Acid Promoted Dissolution and Transformation of Cr(III)-Fe(III)-(oxy)hydroxides, *Environ Sci Technol*, 2017, vol. 51, no. 6, pp. 3223–3232 <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05408>
- Sanford, R.A., Wu, Q., Sung, Y., et al., Hexavalent uranium supports growth of *Anaeromyxobacter dehalogenans* and *Geobacter spp.* with lower than predicted biomass yields, *Environ. Microbiol.*, 2007, vol. 9, no. 11, pp. 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01405.x>
- Sani, R.K., Geesey, G., and Peyton, B.M., Assessment of lead toxicity to *Desulfovibrio desulfuricans* G20: Influence of components of lactate C medium, *Adv. Environ. Res.*, 2001, vol. 5, pp. 269–276. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00061-7)
- Satarug, S., Garrett, S.H., Sens, M.A., et al., Cadmium,

- environmental exposure, and health outcomes, *Environmental health perspectives*, 2010, vol. 118, no. 2, pp. 182–190. <https://doi.org/10.1289/ehp.0901234>
- Sullivan, T.S., and Gadd, G.M., Chapter Three – Metal bioavailability and the soil microbiome, *Advances in Agronomy*, Academic Press, 2019, vol. 155, pp. 79–120. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.01.004>
- Sullivan, T.S., Gottel, N.R., Basta, N., et al., Firing Range Soils Yield a Diverse Array of Fungal Isolates Capable of Organic Acid Production and Pb Mineral Solubilization, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2012, vol. 78, no. 17, pp. 6078–6086. <https://doi.org/10.1128/AEM.01091-12>
- Sun, J., He, X., Le, Y., et al., Potential applications of extremophilic bacteria in the bioremediation of extreme environments contaminated with heavy metals, *J. Environ. Manage*, 2024, vol. 352, pp. 120081. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120081>
- Tahir, U., Zameer, M., Ali, Q., et al., Toxicity assessment of heavy metal (Pb) and its bioremediation by potential bacterial isolates, *Environ. Monit. Assess.*, 2023, vol. 195, no. 9, pp. 1047. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11632-9>
- Tonietti, L., Esposito, M., Cascone, M., et al., Unveiling the Bioleaching Versatility of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Microorganisms*, 2024, vol. 12, no. 12, pp. 2407. <https://doi.org/10.3390/microorganisms12122407>
- Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., et al., Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer, *Chemico-biological interactions*, 2006, vol. 160, no. 1, pp. 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2005.12.009>
- Wenning, R.J., and Tomasi, T.D., Using US Natural Resource Damage Assessment to understand the environmental consequences of the war in Ukraine, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 2023, vol. 19, no. 2, pp. 366–375. <https://doi.org/10.1002/ieam.4716>
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., and Matis, K.A., Biosorption of Toxic Metals from Aqueous Solutions by Bacteria Strains Isolated from Metal-Polluted Soils, *Process Biochemistry*, 2004, vol. 39, no. 8, pp. 909–916. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)

Надійшла в редакцію 09.07.2025
Після доопрацювання 02.08.2025
Прийнята до друку 18.11.2025