

НУБІП України

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

06.04. – МР. 1193 «С». 2022.14.09. 1 ПЗ

НУБІП України

Дідківська Вікторія Вікторівна

НУБІП України 2022

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ
І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

Факультет захисту рослин, біотехнологій та екології

УДК 502.175:632:633

ПОГОДЖЕНО

Декан факультету
захисту рослин, біотехнологій та екології

ДОПУСКАЄТЬСЯ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри
екології агросфери та екологічного контролю

Коломієць Ю. В.

(підпис)

Наумовська О. І.

(підпис)

“ ” 2022 р.

“ ” 2022 р.

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему «Вплив кадмію (Cd) на активність біопрепаратів (мікробіологічних препаратів), що застосовуються у рослинництві»

Спеціальність 101 екологія

(код і назва)

Освітня програма «Екологічний контроль та аудит»

(назва)

Орієнтація освітньої програми освітньо-професійна

(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Гарант освітньої програми

Доктор с.-г. наук, професор

(науковий ступінь та вчене звання)

Чайка В.М.

(підпис)

(ПІБ)

Керівник магістерської роботи

кандидат с.-г. наук, доцент

(науковий ступінь та вчене звання)

Бондарь В. І.

(підпис)

(ПІБ)

Виконала

(підпис)

Дідківська В. В.

(ПІБ студента)

КИЇВ — 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Кадмій у компонентах навколишнього природного середовища, особливості його біогеохімічної міграції	6
1.2. Вміст кадмію у ґрунтах (особливості акумуляції, міграції, розподіл за ґрунтовим профілем залежно від типу ґрунту)	13
1.3. Шляхи надходження кадмію до рослин та його вплив	18
1.4. Вплив кадмію на мікроорганізми ґрунту	27
1.5. Характеристика біопрепаратів, які застосовують для покращення умов росту і розвитку сільськогосподарських рослин	31
1.6. Методи встановлення токсичності хімічних речовин відносно мікроорганізмів ґрунту	36
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	39
2.1. Загальні принципи біотестування токсичності речовин за реакцією ґрунтових мікроорганізмів	39
2.2. Загальні принципи встановлення токсичності хімічної речовини за залежністю «доза-ефект»	41
2.3. Метод визначення забруднення ґрунту хімічними речовинами за показником мінералізації азоту (ISO 14238:1997, IDT)	44
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	51
3.1. Фоновий вміст кадмію в орному шарі досліджуваних ґрунтів	51
3.2. Забруднення ґрунту кадмієм внаслідок застосування агрохімікатів	53
3.3. Біотестування забруднення ґрунту кадмієм за використання показника інгібіторної дії на N-мінералізацію ґрунту	55
ВИСНОВКИ	60
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	61

ВСТУП

НУБІП України

Об'єкт дослідження: кадмій, біопрепарати

Предмет дослідження: вплив різних концентрацій кадмію у ґрунті на активність біопрепаратів

НУБІП України

Мета дослідження: дослідити вплив різних концентрацій кадмію на активність біопрепаратів, що застосовуються у рослинництві та встановити ефективну і порогову концентрацію Cd у системі «кадмій – біопрепарат»

НУБІП України

Актуальність теми: Промислова галузь в сучасному світі все більше

НУБІП України

розвивається, що є добрим для економіки, але в той же час завдає шкоди довкіллю та живим організмам, включаючи людину. Одним із негативних наслідків є викиди важких металів в атмосферне повітря, де вони включаються в кругообіг елементів, потрапляють та накопичуються у ґрунті, воді та живих організмах. Одним із важливих та токсичних металів є кадмій, який взаємодіє з

НУБІП України

іншими речовинами, вступає в реакції та стає токсичним для усього живого. По токсичності кадмій на рівні із ртуттю і миш'яком. Перебуваючи в живому організмі уражає дихальну систему, нервову, також можуть відбутися зміни в інших органах.

НУБІП України

Величина токсичного впливу на живі організми, в тому числі і мікроорганізми, залежить від концентрації кадмію, може провокувати незначні морфологічні зміни, а може призвести і до загибелі, шкодить симбіозу між організмами, обмежується активність мікробіоти, що впливає на розкладання органічної речовини, порушується біологічне відновлення азоту. Концентрація

НУБІП України

кадмію в ґрунтах України коливається від 0,001 до 4,5 мг/кг. Найбільше по кількості металу накопичується у верхньому шарі гумусу, а в нижні горизонти йде його зниження.

НУБІП України

Біологізація в агросфері стає досить популярною, через свою екологічність. Традиційне сільське господарство в більшості використовує мінеральні добрива, пестициди та інші хімічні препарати для обробки землі та урожаю, а це в свою чергу негативно впливає на довкілля. В природній кругообіг

потрапляють шкідливі для природи та живих організмів речовини, які часто є токсичними, це важкі метали. Вони призводять до забруднення ґрунту, підземні води, забруднюють рослинну продукцію.

Біопрепарати є препарати біологічного походження, в основі яких лежать живі організми або продукти їх життєдіяльності. Використання біопрепаратів допомагає захистити рослини від шкідників та хвороб, можливість отримати екологічно чисту продукцію. Біопрепарати також допомагають рослині отримати ті мікроорганізми, які потрібні для її розвитку, і яких можливо не достатньо в ґрунті.

Метод біологічного захисту почав свій розвиток ще в позаминулому столітті. Мечников є одним із основоположників методу використання мікроорганізмів для боротьби зі шкідниками та захисту рослин. Перша у світі біолабораторія, була створена в Одесі, в ній розробляли препарати для боротьби з комахами-фітофагами. Значного поширення в Україні біологічний метод боротьби набув з середини 70-х років XX століття.

У Києві в Інституті мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України, вивчають механізми дії біологічної активності мікроорганізмів та вірусів, що в подальшому становлять основу для створення нових біотехнологій.

Там працюють над розробкою засобів очищення вод, сільських господарств та ґрунту за допомогою мікроорганізмів, вірусів та їх продуктів життєдіяльності.

Біологізація сільського господарства передбачає перехід від хімічних препаратів до біологічних. Так як досить популярними були агрохімікати, то більшість ґрунтів можуть бути забрудненими важкими металами, тому слід детально вивчати особливості впливу біопрепаратів на рослини зростаючих на забруднених ґрунтах, і так як цей аспект є недостатньо вивченим, цьому необхідно приділяти більше уваги, що робить дану тему актуальною в наш час.

Методи дослідження:

– загальні принципи біотестування токсичності речовин за реакцією ґрунтових мікроорганізмів,

загальні принципи встановлення токсичності хімічної речовини за залежністю «доза-ефект»;
метод визначення забруднення ґрунту хімічними речовинами за показником мінералізації азоту (ISO 14238:1997, IDT).

Завдання дослідження:

фоновий вміст кадмію в орному шарі досліджувальних ґрунтів;
забруднення ґрунту кадмієм внаслідок застосування агрохімікатів;
біотестування забруднення ґрунту кадмієм за використання показника інгібіторної дії на n-мінералізацію ґрунту.

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

НУБІП України

1.1. Кадмій у компонентах навколишнього природного середовища, особливості його біогеохімічної міграції

Значний вплив господарської діяльності на природне середовище спричиняє зміни в усіх компонентах біосфери, через це збивається кругообіг енергії та речовини, що є основою динамічної рівноваги та стійкості біосфери. Проблеми стану навколишнього середовища є надважливими в наш час, так як на пряму впливають на якість води, продуктів харчування, ґрунту, повітря. Через виникнення техногенних катастроф відбувається накопичення, яке є не характерним для біосфери, великої кількості забруднювачів, серед яких, нафтопродукти, пестициди, радіонукліди, важкі метали.

Кадмій знаходиться у земній корі, його середній вміст складає $1,3 \times 10^{-5}$ вагових відсотків, також знаходиться у вивержених породах, в рудах, вивітрюючись переходить у розчин, де міститься як Cd^{2+} . Фактори, що впливають на рухливість іонів кадмію, це рН середовища, у лужному середовищі він випадає в осад, та окисно-відновний потенціал [1].

Кадмію приділяють особливу увагу через його супертоксичність та відношення до першого класу небезпечності за санітарно-гігієнічними нормами [2]. Його токсичність проявляється в швидкому накопиченні в живих організмах та порушенні їх роботи, здатності до компліментарності з біорецепторами організму, пригнічується метаболізм, потрапляючи в біохімічний кругообіг спричиняють деградацію та руйнування екосистем.

Елемент є небезпечними для екосистем через свою стійкість, вони потрапляючи в навколишнє середовище поступово накопичуються, поглинаються ґрунтом, чому сприяє їх розчинність в опадах та акумулюються в живих організмах та донними відкладами. Через велике навантаження важкі метали можуть порушити екосистему на всіх рівнях її організації.

Зміна біохімічного кругообігу впливає на функціонування агроекосистем, створює зміни якісні та кількісні, що несе за собою гіршу врожайність та якість

сільськогосподарської продукції, що відображається на погіршенні стану здоров'я людини, шлях надходження кадмію до людини представлений на рис. 1. [3].



Рис. 1. 4. Шляхи потрапляння важких металів до організму людини

В атмосферне повітря кадмій потрапляє з природних джерел та антропогенним шляхом. Природні шляхи надходження кадмію це вивітрювання гірських порід, вулканічна діяльність, ерозія, метеоритний пил, морські аерозолі, лісові пожежі, їх дим [4].

До антропогенних джерел відноситься спалювання сміття, органічних копалин, діяльність хімічної та гірничо-видобувної промисловості, чорна та кольорова металургія, тепло електростанції, скловарні, цементні заводи, аеротранспорт, стічні води господарських та комунальних комплексів, виробництво акумуляторів, гальванічних елементів, мінеральних добрив та їх застосування та інших хімічних препаратів. Загалом маса потрапляння кадмію антропогенним шляхом значно вища за природну близько 85% всього надходження [5].

Найбільшими джерелами надходження кадмію є теплоелектростанції – 27%, чорна металургія – 24,3%, видобуток та переробка нафти – 15,5%, транспорт – 13,1%, кольорова металургія 10,5%, виготовлення будівельних

матеріалів – 8,1%. Дуже забрудненими є ґрунти урболандшафтів та селітебних територій, важкі метали в яких, окрім ґрунту, також в повітрі, воді та фітоценозах перевищують допустимі концентрації у десятки разів та більше [6]. Вважається, що кадмій акумулюється в зонах біля підприємств у виробництві яких використовують кадмій, вздовж магістралей і міських агломерацій [7].

Якщо взяти чисте середовище, то в ньому концентрація кадмію дуже низька, у повітрі він міститься у вигляді аерозолів та пилу, часточок від куріння сигарет. Але за рахунок того, що кадмій у вигляді маленьких частинок він може легко переноситись на далекі відстані від джерел викиду. Концентрацію елементу в повітрі можна визначити дослідивши мох і листя на які він осаджується [8].

З 20 століття переважаючим фактором потрапляння кадмію до ґрунту та води стало антропогенне забруднення. Важливими факторами, що мають вплив на кадмій у воді є рН середовище та сорбційні процеси. Токсичність кадмію зменшується із зниженням рН і жорсткості води [7].

У підземні води метал просочується разом з опадами, концентрація у воді буде залежити від його концентрації у ґрунті, в одній і тій же самій річці його вміст може відрізнятись в залежності від місця. У чистій воді значення будуть становити від 10 до 100 нг/л, кадмій в основному осідає на донних відкладах у вигляді суспендованих часток. Біля смітників, житлових районів, поверхневих стоків з підприємств, родовищ спостерігаються набагато більші концентрації [9].

По тій самій антропогенній причині кадмій присутній і в повітрі, у сільській місцевості вміст кадмію в повітрі становить 0,1-5,0 нг/м³, в містах - 2-15 нг/м³, в промислових районах - від 15 до 150 нг/м³.

Потрапляння кадмію в атмосферне повітря пов'язане з палінням вугілля, яке спалюється на теплоелектростанціях. Вже з повітря він осідає і потрапляє у ґрунт та воду. Збільшенню металу в ґрунті сприяють мінеральні добрива, які використовують для кращого врожаю, а всі вони мають домішки цього металу.

ґрунт є специфічним компонентом біосфери, в ньому акумулюються забруднювачі, він виступає як природний буфер та контролює оббіг хімічних

елементів та інших сполук в атмосферу, гідросферу та живу речовину [10]. Понад 90% важких металів, що знаходяться в атмосфері акумулюються ґрунтами та забруднюють інші середовища, рослин та тварин. Надходження кадмію в агроєкосистему перевищує його виніс [11, 12].

У системі кругообігу металів важливе місце посідає ґрунт, так як в ньому знаходяться важливі міграційні потоки. Регулювання потоку металів в ґрунті відбувається за допомогою системи балансу та переходу між різними формами металів, що відрізняються між собою за фіксацією та включенням до певного виду міграції. З однієї сторони метали накопичуються в ґрунті та беруть участь в міграційних циклах, а з іншої сторони метали з ґрунтоутворюючих порід перерозподіляються при осадженнях в атмосфері.

Метали, які знаходяться у надлишку та надходять в результаті природних явищ в наслідок техногенного забруднення із міграційних циклів вилучаються та пов'язуються з твердою фазою ґрунту. Перехід важких металів у рослини досить тяжкий процес, на який впливає багато факторів, щоб у цьому розібратись необхідно вивчити вплив кожного фактору окремо в експериментальних умовах.

З ґрунту важкі метали потрапляють до рослин, за умови, що вони знаходяться в доступній для поглинання рослинами формі. Кількість їх надходження залежить від морфологічної будови, кількості елемента, мінеральних та органічних речовин в ґрунті [13].

На міграція кадмію в природі впливає багато показників, а саме, хімічний та гранулометричний склад материнської породи, вміст органічної речовини та її взаємодія з важкими металами, склад ґрунтового розчину, рівень рН середовища (рис. 1.2).

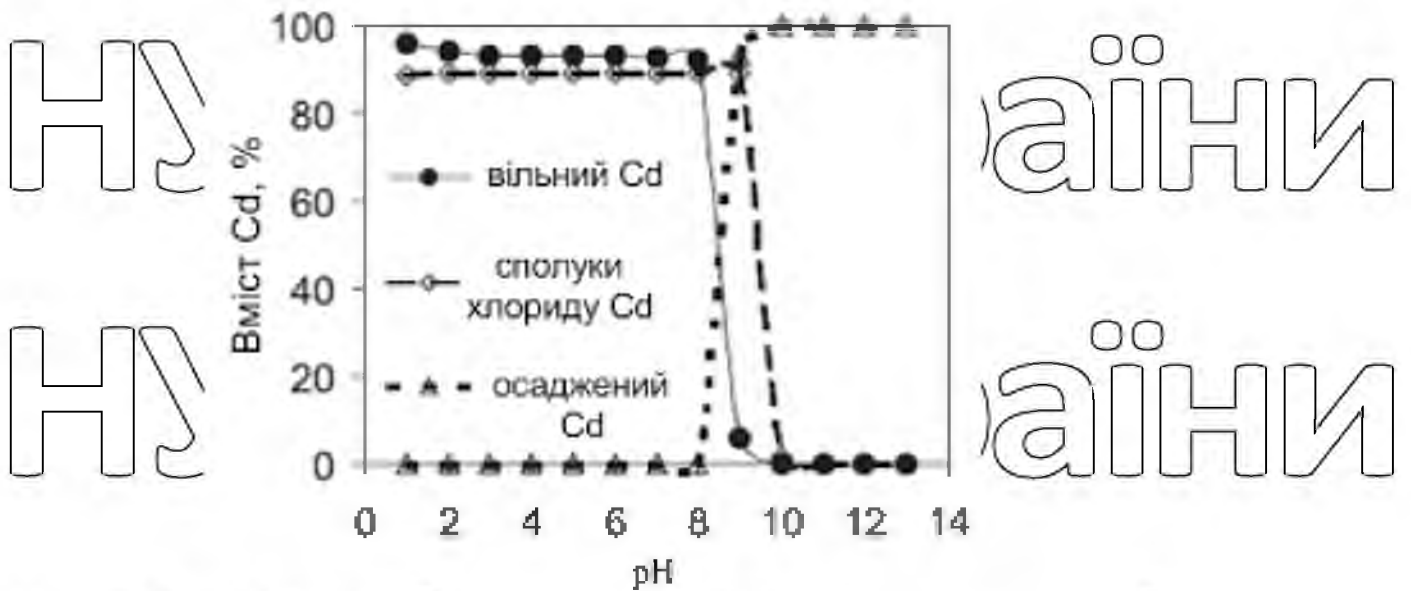


Рис. 1.2. Вплив реакції середовища на вміст кадмію [14]

Для кадмію саме у верхніх шарах гумусу характерна найбільша його кількість та сила фіксації, але для техногенно забруднених територій характерний регресивно-аккумулятивний розподіл важких металів. Кадмій накопичується у верхньому ґрунтовому шарі і різко знижується у інші горизонти (рис. 1.3).

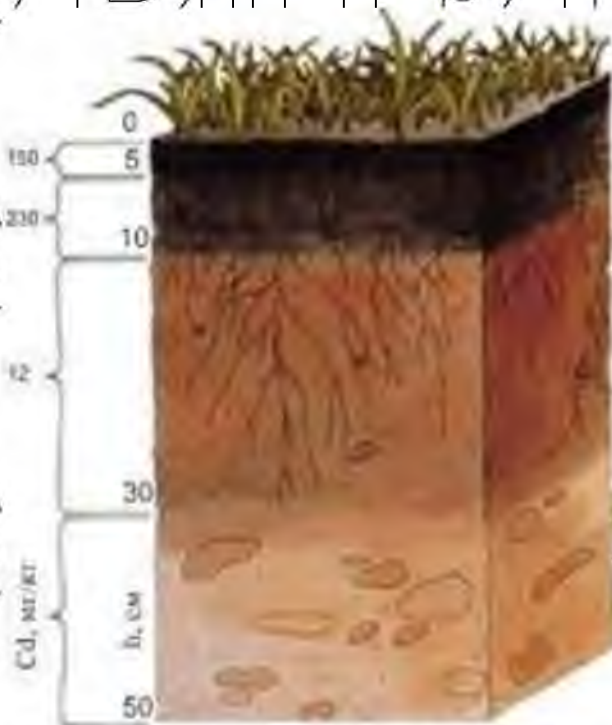


Рис. 1.3. Розподіл елемента за ґрунтовим профілем [14]

Міграція важких металів за ґрунтовим профілем сприймається нами як вертикальна міграція. Усі хімічні елементи характеризуються токсикологічними властивостями, які впливають на швидкість та характер міграції елементів ґрунтовим профілем. У штучних та природних екосистемах міграції відбуваються у вертикальному та горизонтальному напрямі.

Безпечність кадмію залежить від форми надходження, найбільш небезпечною є рухома форма, при такій формі кадмію легко поглинається рослинами. Важливе значення має ґрунтовий розчин, так як саме в ньому зв'язується кадмій із хімічними комплексами. Значення ґрунтового розчину в системі основних компонентів ґрунту представлено на рис. 140

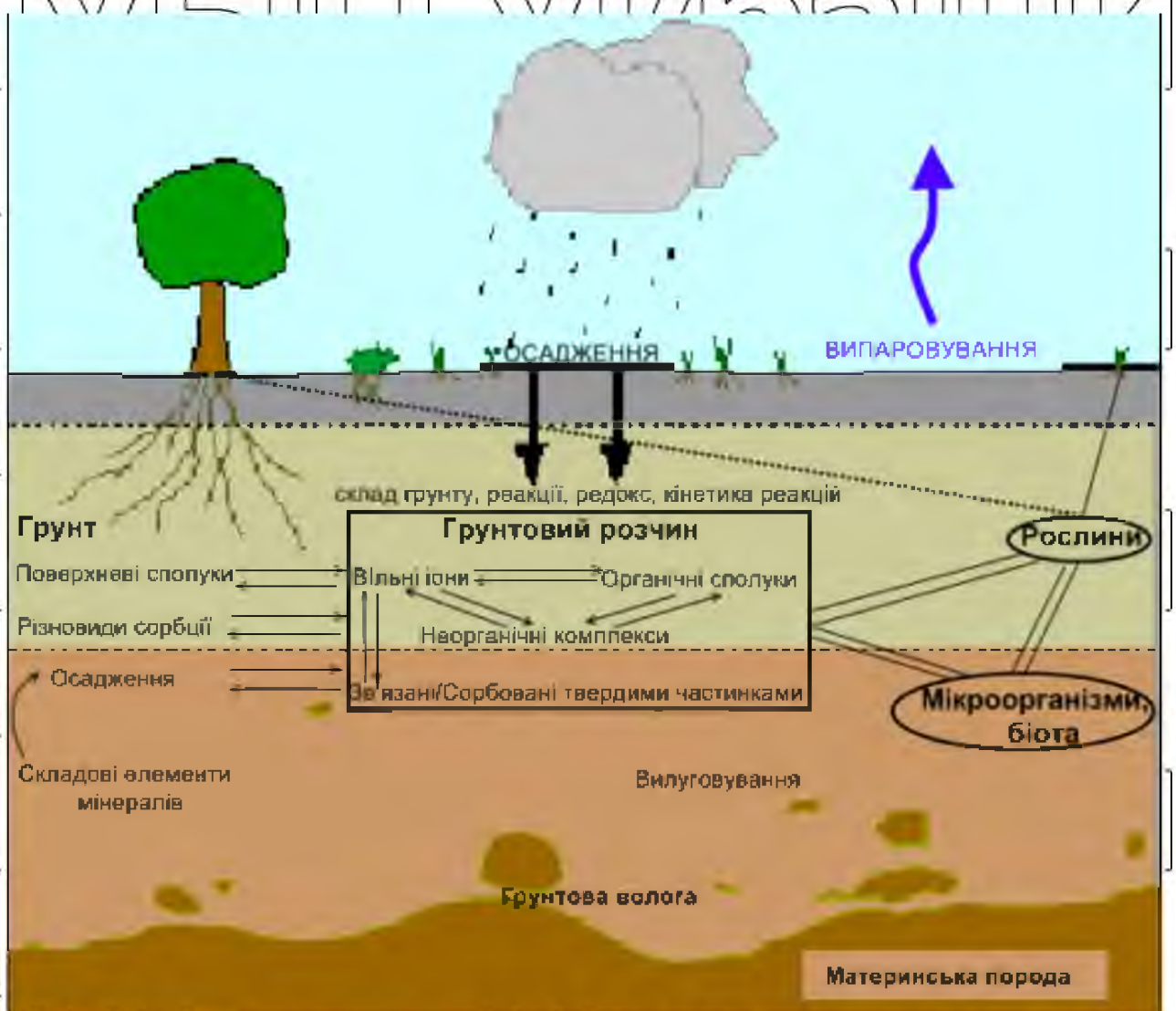


Рис. 1. 4. Значення ґрунтового розчину у системі основних ґрунтових компонентів [14].

Для регулювання кадмію у сільськогосподарських угіддях існує кілька методів які засновані на підвищенні рН та катіонообмінної ємності ґрунтів. Вапнування, наприклад, хоч і спрямоване на менше поглинання кадмію при збільшені кислотності ґрунту, але підходить не для всіх типів ґрунтів, ефективність методів представлена в табл. .

Таблиця 1.1
Ефективність методів зниження накопичення важких металів у сільськогосподарських культурах [15].

Прийоми (фактори), які знижують нагромадження важких металів в рослинах	Середнє зниження вмісту ВМ у рослинах, в рази			
	Cd	Pb	Zn	Cu
Підбір культур	10	3,3	6	3,0
Підвищення родючості ґрунту зокрема	4,2	2,4	5,0	2,1
- вапнування кислих ґрунтів	1,7	1,5	2,1	1,4
- спільне внесення органічних добрив та вапнякових матеріалів	1,8	1,8	3,0	1,5
- внесення органічних добрив та органічних меліорантів	1,6	1,6	1,7	1,4
Регулювання водного режиму ґрунтів	2,2	1,8	1,8	

Надходження кадмію до води відбувається через ґрунт, прееочуванням опадів у підземні води. Концентрація кадмію у воді залежить від його концентрації в ґрунті. В одній і тій ж водоймі але з різних сторін можуть бути різні показники. Найбільший вміст металу можна спостерігати біля сміттєзвалищ, промислових стоків, родовищ до 1 мг/л.

Гранично допустима концентрація кадмію у воді 0,01 мг/л, у природніх водах концентрація низька, так як він осідає в донних відкладах як суспендовані частинки. Тварини та рослини здатні накопичувати кадмій в собі, його токсичність зменшується із зниженням рН та жорсткості води [7].

Рух металів у системі "ґрунт-рослина" є одним із найважливіших ланцюгів біогеохімічного циклу, уявлення про цей баланс є фрагментом малого

біогеохімічного циклу і висвітлює різноманітність міграційних шляхів важких металів, а також їх особливості та закономірності [16]. Вивчення цих механізмів дає змогу зробити системний прогноз поведінки забруднювача в агросистемі, а це, в свою чергу, дозволяє провести гігієнічну оцінку якості [17].

1.2. Вміст кадмію у грунтах (особливості акумуляції, міграції, розподіл за ґрунтовим профілем залежно від типу ґрунту)

Головним критерієм, що вказує на вміст кадмію в ґрунті є хімічний склад материнської породи. Середній вміст кадмію від 0,07 та 1,1 мг/кг. При цьому фонові значення в ґрунті не перевищують 0,5 мг/кг, а більші значення вказують на антропогенне забруднення.

При дослідженні сорбції кадмію компонентами ґрунту було встановлено, що зв'язування кадмію провідним процесом є конкуруюча адсорбція на глинах [18]. Вказується, що не осадження, а адсорбція контролює концентрацію кадмію у ґрунтових розчинах поки величину рН не буде перевищено. При рН вище 7,5 кадмій стає важкорухомим, його рухливість контролюватимуть розчинність CdCO_3 .

Окрім рН, на розчинність кадмію впливає природа поверхонь і лігандів, що сорбують. Ряд дослідників провели адсорбцію кадмію на органічній речовині та дійшли висновку, що у будь-якому ґрунті активність кадмію залежить від рН [19]. В кислих ґрунтах органічні речовини можуть контролювати розчинність кадмію, а в лужних ґрунтах слід враховувати осадження кадмієвих сполук. Найбільша рухливість кадмію відбувається в кислих ґрунтах за рН 4,5-5,5, а в лужних ґрунтах при таких значеннях майже не рухомий.

Міграція кадмію вниз по профілю більш можлива ніж накопичення у верхніх шарах ґрунту, поверхнєве збільшення кадмію в ґрунті пов'язано із забрудненням а не акумуляцією. Для здоров'я забруднення кадмієм ґрунту є дуже небезпечним. За звичай вміст кадмію збільшується у верхніх шарах в антропогенних умовах.

Підвищення вмісту кальцію в ґрунтовому розчині зменшує сорбційну ємність ґрунтів відносно кадмію. Вміст кадмію у верхніх шарах ґрунту

найбільше спостерігається біля підприємств кольорової металургії. Проте і зрошення земель стічними водами та застосування фосфорних добрив є великими джерелами вмісту кадмію [20].

За умов неконтрольованих викидів шкідливих речовин відбувається техногенне навантаження, яке сприяє акумуляції хімічних речовин у ґрунт та розповсюдження їх із ґрунту в інші елементи навколишнього середовища. Джерела хімічного забруднення ґрунтів представлені на рис. 1.5. Забруднення ґрунту залежить від концентрації та міцності зв'язування забруднювача з ґрунтом. Для екологогеохімічної оцінки забруднених територій доцільними критеріями є показники рухомості важких металів [21].

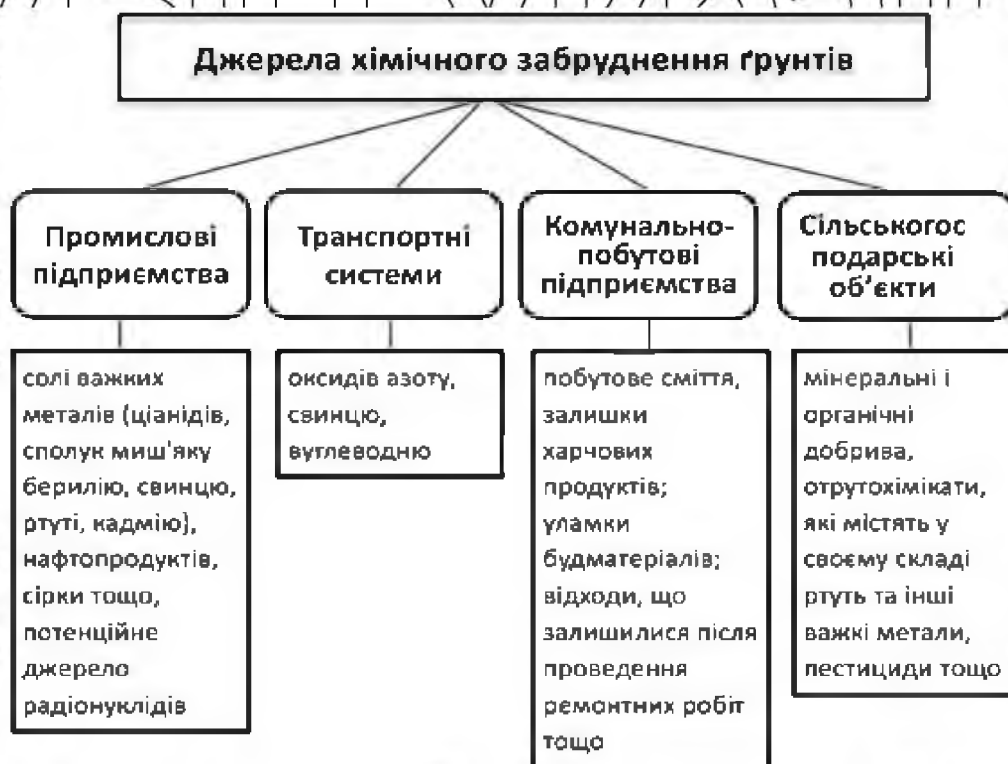


Рис. 1.5. Джерела хімічного забруднення ґрунтів [22]

В середньому в ґрунті міститься 0,06 мг/кг кадмію, а світові ресурси оцінені у 20 млн т., промислові у 600 тис. т. Усі міграції важких металів починаються з ґрунту, адже саме в ґрунті відбувається мобілізація та утворення різних міграційних форм. Переважна більшість металів, які потрапили до ґрунту знаходиться у верхніх гумусових горизонтах [23]. Надходження кадмію до

грунту в агросистемах перевищує його виніс, близько 90% важких металів накопичуються ґрунтами та забруднюють інші середовища [3].

В порівнянні із країнами – сусідами, в Україні у ґрунтоутворчих породах вміст кадмію вищий. В зоні Лісостепу ґрунти мають валовий вміст кадмію в межах 1,3 – 2,2 мг/кг, середнім значенням валового вмісту є 0,5 мг/кг для цієї зони, але в залежності від умов ґрунтоутворення показник може значно коливатися. Якщо у верхніх шарах показники є максимальними через антропогенний вплив, то вниз за профілем показники будуть поступово зижуватись [12].

Накопичування в агроландшафтах кадмію залежить від природних і техногенних факторів. Основними є ґрунтоутворюючі породи, особливості ґрунтів, рельєф, тип водного режиму, рослинність, клімат, розташування техногенних джерел важких металів. На міграційну здатність та рухливість важких металів відносять наявність неорганічних і органічних лігандів, ґрунтових колоїдів, склад гумусу, рН ґрунту, мінеральний та гранулометричний склад, вміст макро і мікроелементів, в яких формах знаходяться важкі метали в ґрунті [14].

Важкі метали можуть бути в шістьох компартментах (рис. 1.6), розподіл між ними є не фіксований і може змінюватись. Усі елементи переходять з одних форм в інші, це відбувається безперервно, поки вони не дійдуть до ґрунтового розчину або повернуться в атмосферу через вплив навколишніх чинників. Загалом виділяють 4 форми знаходження важких металів у ґрунті: нерозчинні – відносяться до ґрунтових мінералів, розчинні форми, рухомі – доступні до кореневої системи, обмінні – знаходяться у рівновазі з іонами металу. Частіше за все визначають рухомі та валові форми, але в одному і тому ж ґрунті можуть знаходитися метали в різних формах [24].

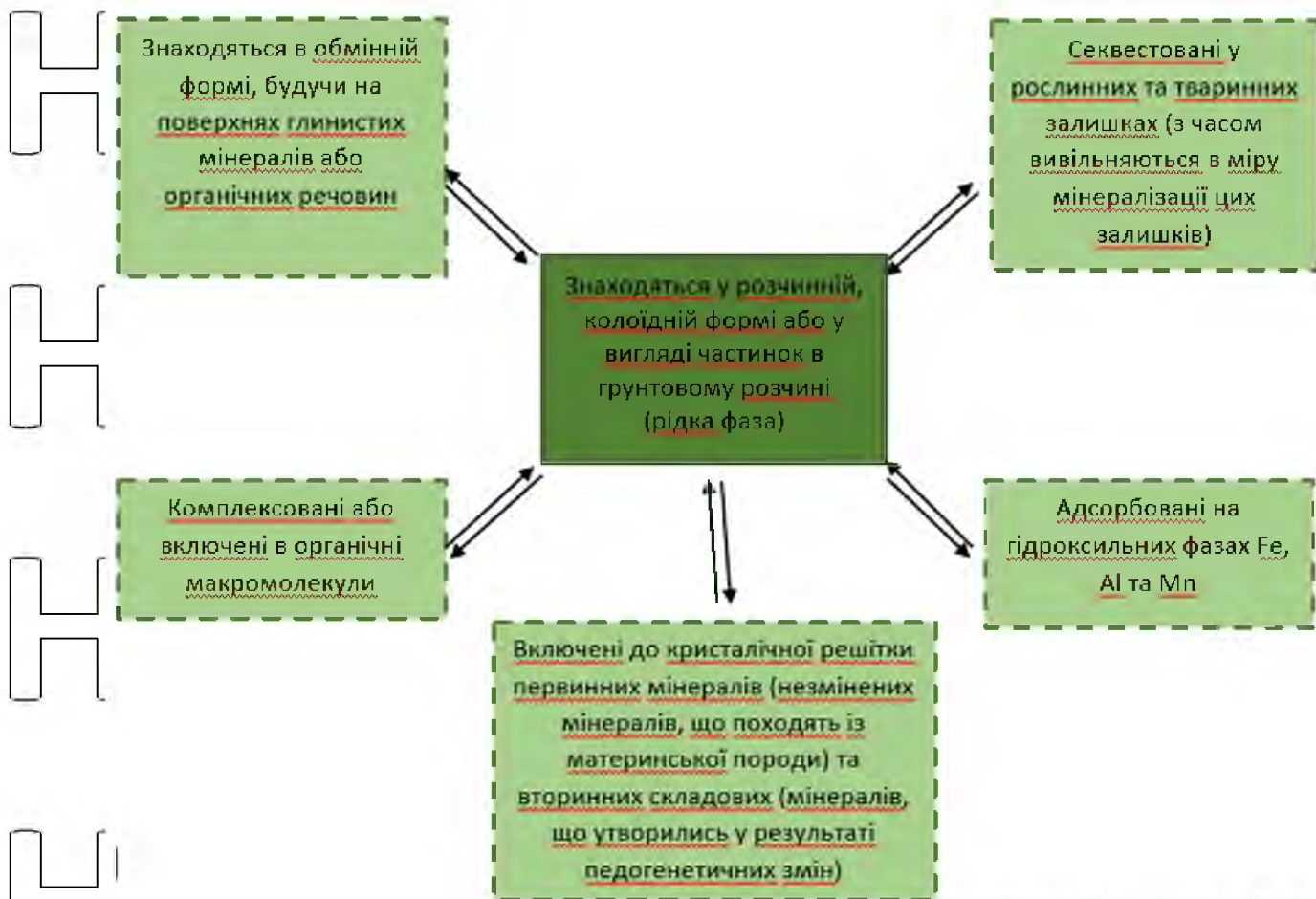


Рис. 1. 6. Локалізація та форми важких металів у ґрунті [15]

При зростанні валових запасів важких металів на різних типах ґрунтів від дерново-підзолистих до чорноземів зменшувалася кількість рухомих форм металів, така тенденція спостерігається на всіх ґрунтах при різному вмісті валових і рухомих форм важких металів. Та кількість металу, яка знаходиться у рухомій формі є небезпечною, тому що може переходити у ґрунтовий розчин і бути небезпечною для рослин та живих організмів [25].

На рухомість важких металів впливають багато факторів, це і сама хімічна будова металу, умови природної зони, фізико-хімічні характеристики ґрунту, геохімічні обставини, рівень техногенного навантаження. Вплив на агроєкосистему відбувається накопиченням важких металів у ґрунтовому розчині, далі вони поділяються поміж рідкою та твердою фазами ґрунту, процес який контролює розподіл металів має назву адсорбція, поглинання іонів металів. Найвище поглинання іонів відбувається при $pH \sim 7$, в слабо лужному або

нейтральному середовищі. В порівнянні із Cu, Zn, Pb, кадмій найменше утримується ґрунтом та має найбільшу міграційну здатність [26].

Важливим компонентом ґрунту є органічна речовина, від неї залежить родючість ґрунту, поведінка і перерозподіл кадмію у ґрунті. Гумусні горизонти забруднених ґрунтів достатньо містять важких металів, тому що гумус є важливим акумуляційним бар'єром, що стримує надходження важких металів до рослин. Великої уваги до затримання кадмію у ґрунті слід приділити гуміновим та фульвокислотам. При збільшенні молекулярних мас органічної речовини зростає їх міцність з металами [27].

Потрапляння великої кількості кадмію у рослини порушує рівновагу в потраплянні мікро та макроелементів. Антагонізм може бути між важкими металами та поміж макроелементами. Співвідношенням біогенних елементів можна вплинути на зв'язки антагонізму та синергізму при живленні рослин. В ґрунт разом з добривами та меліорантами можна вносити елементи-антагоністи та за рахунок цього знизити кількість надходження у рослини важких металів що містяться в ґрунті, а вносячи елементи-синергісти збільшити вміст важких металів з рослини [28].

Елементи-синергісти застосовуються для фітосанації та фітомеридіації ґрунту [29]. Для кадмію енергетичним конкурентом за обмінні місця є іон водню, він сприяє переходу іонів важких металів із сорбованого стану у розчин. Фактор який впливає на рухомість металів у ґрунті, адсорбцію, стійкість сполук, здатність до комплексоутворення є реакція ґрунтового розчину (показник рН). В інтервалі рН від 4 до 7,7 сорбційна ємність ґрунту зростає втричі при збільшенні рН на одиницю [10].

В близькому до нейтрального середовища рН рухливість металів в ґрунтах зменшується, а при кислому або лужному середовищі міграційна здатність збільшується. Кадмій володіє значною рухливістю та міграційною здатністю в кислому середовищі, при зменшенні рівня рН рухливість кадмію збільшується від 4 до 8 разів [30].

1.3. Шляхи надходження кадмію до рослин та його вплив

Фітотоксичність важких металів на пряму залежить від того в якій формі знаходяться в ґрунті, яку проникну здатність вони мають та як утримуються ґрунтом. Чим краще ґрунт утримує важкі метали, тим краще вони видаляються із ґрунтового розчину та переходять у склад з'єднань твердої фази.

Ступінь токсичності залежить від концентрації та властивостей хімічного елемента в ґрунті, властивостей та структури самого ґрунту, фізико-біологічних особливостей рослин. Коріння зустрічається першим із важким металом в ґрунті і деякі метали на корінні зв'язуються з карбоксальними групами поліуронових кислот слизу. При зв'язуванні металу зі слизом обмежується його потрапляння до коріння і може становити бар'єрну функцію кореневої системи, що контролює потрапляння катіонів металу далі до рослини [31].

Також клітинна стінка у рослин є бар'єром для металів на шляху потрапляння до клітини. Зміна проникності мембран від металу порушує в клітині водний режим та баланс, активність ферментів, фотосинтез та інші процеси, кадмій може викликати розрив клітинних мембран [32].

Стійкість рослин до токсичності важких металів проявляється детоксикацією, нейтралізується хімічна активність, відповідно і токсичність, внаслідок хелатування всередині клітини з органічними сполуками, металозв'язуючими білками – фітохелатинами. Кадмій надходить до рослини ефективно як через кореневу систему так і через листя, абсорбується метаболічно, гарно накопичується в ґрунтових організмах. В рослині кадмій накопичується в міжклітинному просторі та в клітинних стінках, може розповсюджуватись радіально в інші тканини.

В апікальній частині кореня накопичується менша концентрація важких металів, а ніж в базальній. Відзначається значне накопичення металів в меристематичних клітинах рослини, значна частина затримується на периферії коренів. Внутрішньоклітинні саморегулюючі системи дають рослинам адаптуватись та нормально функціонувати при певних змінах які спричиняють важкі метали [33].

Відомо, що кадмій як елемент не є життєво необхідним для рослин, але все одно ефективно поглинається коренями та листям. Між вмістом кадмію в рослинні та місцем зростання видна лінійна кореляція (рис. 1.7 та 1.8).

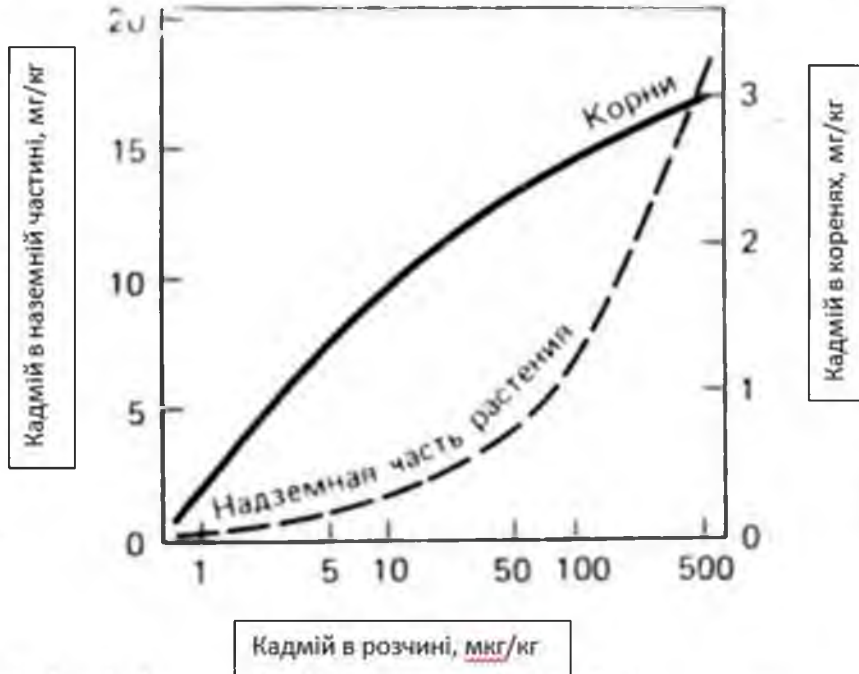


Рис. 1.7. Вплив вмісту кадмію в поживному розчині на його поглинання [34]

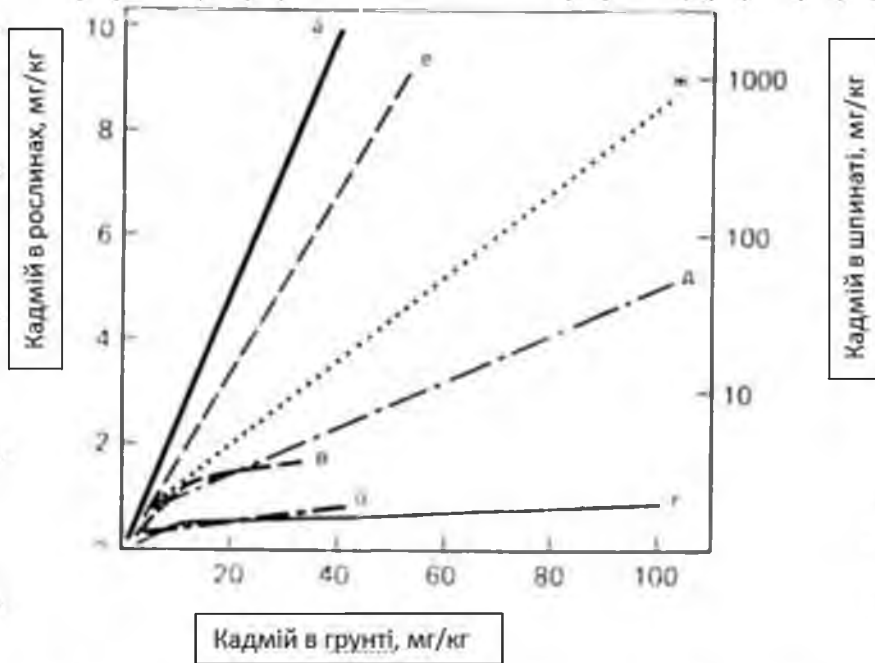


Рис. 1.8. Споживання кадмію рослинами із забрудненого ґрунту [35]

- а – стебла картоплі
- б – бульби картоплі
- в – зерно пшениці
- г – бурий рис
- д – бурий рис осушений
- е – зерно ячменю
- ж – листя шпинату

Деякі ґрунтові та рослинні фактори мають вплив на поглинання кадмію рослинами, проте рН є головним фактором який впливає на сумарне і відносне поглинання кадмію (рис. 1.9)

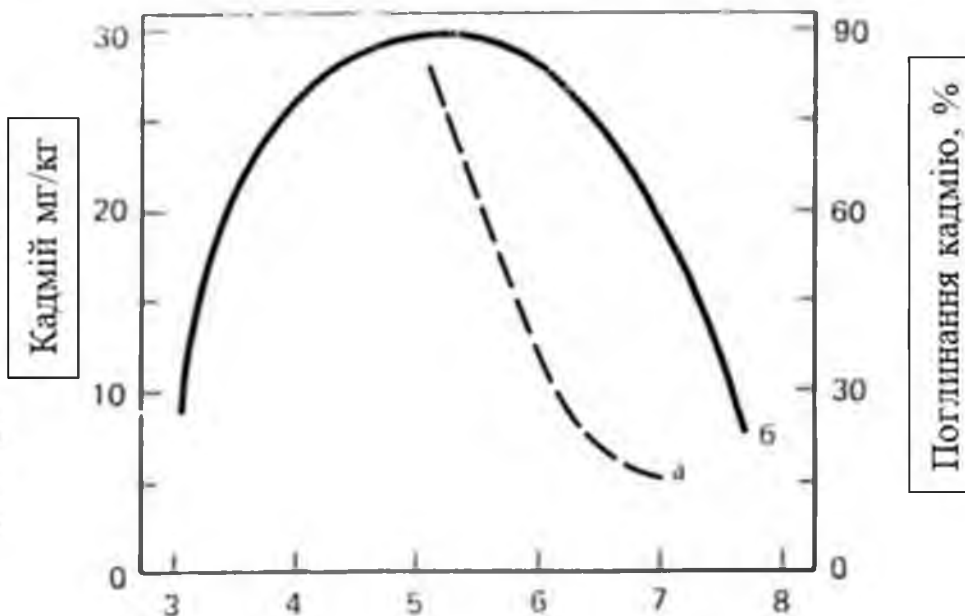


Рис. 1.9 Вплив рН ґрунту на кадмій [36].

Найбільші значення поглинання кадмію були в межах рН 4,5 – 5,5. Однак також є дані, що в лужних ґрунтах кадмій є більш рухливим через утворення комплексів чи хелатів металів та поглинання кадмію рослинами може не залежити від рН ґрунту.

На поглинання кадмію рослинами окрім рівня рН також значний вплив мають і інші показники ґрунту, що може сильно впливати на різницю поглинання кадмію корінням, але розчинні форми кадмію завжди легко доступні для рослин в ґрунті. Велика частина поглинається корінням пасивно, але певна частина й метаболічним шляхом.

В більшості кадмій накопичується у тканинах коріння рослин, навіть якщо потрапляє не через коріння а через листя. При підвищенні концентрації кадмію в середовищі, концентрація в коренях рослин перевищує його вміст в наземній частині більше ніж в 100 разів (рис.1.7).

Хоч і коріння рослин поглинає великі кількості кадмію, але перенесення кадмію з коріння до інших частин рослини мають певні обмеження, через захоплення більшості обмінних позицій в активних речовинах, розташованих на клітинних стінках [37].

Іони кадмію за біохімічними властивостями подібні до сульфгідрильних груп деяких сполук, також кадмій має спорідненість із протеїнами та фосфатними групами. У рослинах кадмій може концентруватися у протеїнових фракціях, що є важливим для виробництва харчових продуктів [38].

На разі не відомі ензими, дія яких залежала б від кадмію, але є свідчення, що кадмій може викликати синтез метіоніну та цистеїну, а ефект залежить від ступеня стійкості рослин до збільшення вмісту кадмію [39]. Основна токсичність, яку кадмій як важкий елемент чинить на рослини заключається в порушенні ензиматичної активності. У рослин які були оброблені кадмієм пригнічується утворення антоціаніну та пігментів хлорофілу. Так як відомо, що хлорофіл концентрується у тканинах рослини, його можна використовувати як індикатор для визначення верхнього критичного рівня накопичення кадмію [40].

Вплив кадмію на рослини проявляється у затримці росту, хлорозі листя, ушкодженні кореневої системи, пригнічення нормального метаболізму, фотосинтезу, який здійснює рослина, а також порушенні фіксації вуглекислого газу та транспірації, порушення активності ферментів, зміна проникності клітинних мембран (рис. 1.10). Відбувається пригнічення надходження корисних елементів, таких як Ca, Fe, Mg [41]. Наявність кадмію підвищує схильність рослин до грибкових інвазій, порушує симбіоз з мікробами, інгібує процеси в мікроорганізмах, які відбуваються за участі ДНК.

Потрапляючи кадмій в листя, відбувається зміна біосинтезу в хлоропластах, а зменшення хлорофілу може бути показником забруднення навколишнього середовища. Вплив кадмію виглядає найчастіше як хлороз та скручування листя. Зменшення хлорофілу в рослині може бути через деградацію пігмента та процесів біосинтезу [42].



Рис. 1. 10. Порухення фізіологічних процесів в рослині через токсичну дію кадмію

Серед важких металів кадмій має перше місце по здатності накопичуватись та чинити токсичний вплив, а це пояснюється його схожістю до цинку за хімічними властивостями. В рослин, які ростуть на забруднених кадмієм ґрунтах, концентрація кадмію в 20-30 разів більша за тих які зростають у чистій місцевості [43].

Відомо, що кадмій сповільнює біологічне відновлення NO_2 та NO . Найбільша небезпека кадмію в рослинах полягає в тому, що так він може надходити до живого організму, людини чи тварини. Через це пристосування певних видів рослин та толерантність до підвищених рівнів кадмію становлять загрозу для живих організмів, хоч і з іншого боку є плюсом з погляду безпеки довкілля.

На рослину одночасно може впливати не тільки кадмій, а й інші елементи. Їх інтегральний ефект часто відрізняється від дії одного кадмію. Існують такі елементи, які взаємодіють між собою при поглинанні їх рослиною. Така

взаємодія в кадмію спостерігається з цинком, але результати досліджень їх взаємодії суперечні, так як одні вказують на посилюючу дію, а інші на послаблюючу, проте більшість дослідів доводить, що цинк послаблює поглинання кадмію корінням та листям.

При відношенні кадмію до цинку у тканинах рослин не більше 0,01 вміст кадмію зменшується до 5 мг/кг, що нижче фітотоксичного рівня. При взаємодії кадмію та купруму спостерігається гальмуюча дія купруму на поглинання кадмію. Існує антагоністична взаємодія кадмію та селену у деяких культур, а при взаємодії з фосфором кадмій краще поглинається рослинами.

Кадмій та кальцій протилежні по характеру елементи при варіантах рН ґрунту, але вони все одно здатні замінити при перенесенні та поглинанні кадмію рослинами. Поживні для рослин елементи, такі як N, K, Al впливають на механізм перенесення та поглинання кадмію.

Для живих організмів кадмій є отрутою, яка акумулюється, через що вміст його в рослинах вивчається ретельно. Дослідження показали, що при відсутності забруднення у різних країнах найбільше кадмію накопичується у листях шпинату 0,11 мг/кг та салаті-лутуку 0,66 мг/кг (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Середній вміст кадмію в рослинних харчових продуктах в мг/кг за даними різних авторів [10]

Рослина	Дослідна частина	На вологу масу			На суху масу			На золу
		-	-	0,007	0,1	0,06	1,00	
Кукурудза	Зерно	-	-	0,007	0,1	0,06	1,00	
Фасоль	Стручки	-	0,02	0,024	-	0,29	0,34	
Капуста	Листя	0,05	0,02	0,05	0,05	-	-	
Салат-лутук	Листя	-	0,11	0,42	0,4	0,66	0,12	3,00
Морква	Коренеплід	0,09	0,05	0,15	0,35	0,24	0,07	2,10
Цибуля	Цибулина	-	0,01	0,05	-	-	0,03	1,20

Картопля	Бульба	0,001-0,09	0,02	0,08	0,05-0,30	0,18	0,03	1,80
Помідори	Плід	0,02	-	0,11	-	0,23	0,03	1,00
Яблука	Плід	0,008	0,003	0,03	-	-	0,05	0,19
Апельсин	Плід	-	0,002	0,005	-	-	-	0,14

А коли рослини вирощуються на чистих ґрунтах, не забруднених кадмієм, він накопичується в коренях (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Підвищений вміст кадмію в рослинах дозрівавших на забруднених ділянках в
 мг/кг сухої маси [10]

Джерело забруднення	Рослина, досліджувальна частина	Країна	Середні або граничні значення
Старий рудничий район	Трава, наземна частина	Бельгія	1,0-1,6
	Лишайники	Бельгія	11-22
	Брюсельська капуста	Великобританія	0,10-1,77
	Трава, наземна частина	Великобританія	1,1-2,0
	Конюшина, наземна частина	Великобританія	4,9
	Металургійна промисловість	Салат-латук, листя	Австралія
Кормовий буряк, листя		Австралія	0,04-0,49
Ріпа, листя		Німеччина	0,5
Бурий рис		Японія	0,72-4,17
	Салат-латук, листя	Польща	5,2-14,1
	Морква, коренеплід	Польща	1,7-3,7

ТЕЦ на бурому вугіллі	Шпинат, листя	Замбія	6,4
	Трава, наземна частина	Чехія	1,1
Город на території міста	Брюсельська капуста	Великобританія	1,2-1,7
	Капуста, зовнішні листки	Великобританія	1,1-3,8
Зрошувані стоками, меліоративні сільськогосподарські угіддя	Салат-лутук, листя	США	0,9-7,0
	Злаки, зерно	Фінляндія	0,1-1,1
	Бурий рис	Японія	5,2
	Салат-лутук	США	70
	Кукурудза	США	35
	Салат-лутук, листя	США	0,5-22,8
	Морква, коренеплід	США	0,2-3,3
	Соя, бобові	США	2,3
	Капуста, листя	Україна	130
	Пшениця, зерно	Україна	5,5-14,2
	Пшениця, листя	Україна	19-47
	Пшениця, корні	Україна	397-898
Атмосферні опади	Салат-лутук, листя	Данія	5,2
	Шпинат, листя	Данія	3,9
	Морква, коренеплід	Данія	3,5

Усе це є підтвердженням того, що листові овочі, типу шпинату та кореневі, типу ріпака мають досліджуватися в першу чергу як джерело надходження кадмію в організм.

Фонові показники кадмію у злаках та кормових рослинах за даними для різних країн є дуже низькими та схожими (табл. 1.4 та 1.5).

Таблиця 1.4

Вміст кадмію в зерні злакових культур різних країн в мг/кг сухої маси [10]

Країна	Культура	Межі значень	Середнє значення	
Австралія	Пшениця	0,012-0,036	0,022	
Данія	Овес	-	0,03	
Єгипет	Пшениця	0,01-0,09	0,05	
Канада	Овес	-	0,21	
Норвегія	Ячмінь	0,006-0,044	0,022	
Польща	Пшениця	0,008-0,260	0,071	
	Овес	-	0,060	
	Пшениця	-	0,056	
	Жито	-	0,070	
Україна	Пшениця	0,06-0,07	0,06	
СІНА	Кукурудза	-	0,1	
	Пшениця	0,07-0,13	0,10	
	Злакові	0,1-0,5	-	
	Злакові	0,01-0,75	0,22	
Німеччина	Ячмінь	0,01-0,02	0,02	
	Пшениця	0,03-0,04	0,04	
	Овес	0,02-0,03	0,02	
	Ячмінь	-	0,013	
Швеція	Пшениця	-	0,06	
	Японія	Рис	0,05-0,11	0,08
	Рис	0,01-0,11	0,05	
	Пшениця (мука)	-	0,03	

Таблиця 1.5

Середні значення та межі коливання вмісту кадмію в травах бобових культур на стадії незрілих рослин в різних країнах в мг/кг сухої маси [10]

Країна	Трави		Конюшина	
	Межі коливання	Середнє значення	Межі коливання	Середнє значення
Німеччина	0,05-1,26	0,27	0,02-0,35	0,16
Ісландія	0,07-0,14	0,10		
Канада	-	0,21	-	0,28
Польща	0,05-0,20	0,08	0,07-0,30	0,10
США	0,03-0,30	0,16	0,02-0,20	-
Франція	-	0,16	-	0,11
Чехія		0,6		

Середні значення для зерна усіх злакових знаходяться у межах 0,013 – 0,22 мг/кг, для трав 0,07 – 0,27 мг/кг, для бобових 0,08 – 0,28 мг/кг.

У забруднених кадмієм районах концентрація в рослинах швидко зростає через поглинання рослиною його як з ґрунту, так і з повітря. Як показують дані, агротехнічна та індустріальна діяльність сприяє до значного надходження кадмію до рослин табл. 1.3

Максимально допустимий вміст кадмію в рослинах, які споживаються людьми має вираховуватись на основі добового споживання кадмію населенням. Для кормових рослин ці значення можуть бути дещо вищими, ніж для харчових [10].

1.4. Вплив кадмію на мікроорганізми ґрунту

Ґрунт є важливою складовою який виконує низку важливих функцій в окремих біогеоценозах, його забруднення є великою проблемою яка з кожним роком ще більше загострюється. Всі хімічні елементи мають обмеження

кількості їх вмісту, що є нешкідливими для живих організмів, гранично допустимі концентрації (табл. 1.6).

НУБІП України

Таблиця 1.6

Запропоновані нормативи оцінок забруднення ґрунтів важкими металами [44]

Екологічна ситуація	Уміст важких металів	
	Валовий уміст	Рухомі форми
Сприятлива	На рівні кларків	< ГДК
Задовільна	< ГДК	< ГДК
Передкризова	< ГДК	1,1-2 ГДК
Кризова	1,1-10 ГДК	2-100 ГДК
Катастрофічна	>10 ГДК	>100 ГДК

У всіх процесах, що відбуваються у ґрунті активну участь бере біота, усі ці живі організми відносяться до п'яти різних царств – гриби, бактерії, віруси, рослини та тварини. З допомогою мікроорганізмів у ґрунті відбувається

кругообіг речовин, мінералізація органічних залишків та перетворення нерозчинних форм в доступні для рослин сполуки, активно виділяються метаболіти, які беруть активну участь у синтезі гумусу.

Метали, що знаходяться в окисненому стані можуть взаємодіяти з мікроорганізмами, ця взаємодія проходить поетапно:

- 1) мобілізація – нерозчинні форми металів стають розчинними;
- 2) іммобілізація – утворення нерозчинного осаду із розчинної сполуки металу;
- 3) акумуляція – поглинання металу клітиною та нагромадження;
- 4) утворюються легкі сполуки металу.

На мобілізацію нерозчинних металів впливає рН середовище, його зниження, більшість металів стають розчинними в середовищі із значенням рН 3-4, а також впливає виділення мікроорганізмами енолук, що разом з металами утворюють хелати – органомінеральні комплекси.

При анаеробних умовах мобілізація здійснюється ще ефективніше. Як тільки метал стає розчинним він стає доступним живим організмам, включається в процеси метаболізму і може переходити до наступних етапів взаємодії з мікроорганізмами. Акумуляція відбувається за рахунок накопичення на поверхні

клітини або вже в середині, через це концентрація металу в мікроорганізмі може бути в декілька разів вищою за його концентрацію в довкіллі.

Концентрація металу, ступінь токсичності і метаболічний потенціал мікроорганізму впливає на біологічне значення взаємодії між металом та мікроорганізмом. Виділяють три значення концентрації металу і відношення організму до нього.

➤ **необхідна** – потрібний для нормального метаболізму, поглинається з довкілля за допомогою транспортних систем;

➤ **токсична** – його кількість завелика, інгібується метаболізм і вмикаються захисні функції, що протистоять його негативній дії;

➤ **летальна** – доза, що незворотно перешкоджає розвитку клітини [45].

Інгібуючий вплив важких металів на мікроорганізми складний, тому необхідно враховувати фізико-хімічні фактори навколишнього середовища та індивідуальні особливості мікроорганізмів різного виду. Транспорт катіонів металу, цукрів, проникність клітини, процеси клітинного поділу, синтез рибофлавіну є найбільш чутливими до впливу важких металів.

Із збільшенням концентрацій важких металів відбувається тиск на активність ґрунтових організмів, внаслідок чого змінюється різноманітність ґрунтової мікрофлори, інгібуються процеси мінералізації та синтезу речовин у ґрунті, пригнічується дихання ґрунтових організмів, може виникати мікробостатичний ефект. При підвищених концентраціях знижується активність таких ферментів як інвертази, дегідрогенази, мілази, каталази, а також кількість цінних агрономічних груп мікроорганізмів [46].

Кадмій як і інші важкі метали токсично впливає на мікрофлору ґрунту, від його впливу пригнічується діяльність мікроорганізмів та їх ферментна активність. Іони важких металів зменшують швидкість реакції процесів, які відбуваються з участю ДНК, порушують ензимну активність мікробіоти, через що відбувається затримка розкладу органічної речовини, пригнічується біологічне відновлення азоту та інших елементів живлення, перешкоджається симбіоз між мікроорганізмами та рослинами. Мікроорганізми в ґрунті дуже

швидко накопичують кадмій, найбільш чутливими будуть бактерії та стрептоміцети, що асимілюють органічний азот, а стійкішими є бацили та мікроміцети [28].

Мікроміцети у ґрунті виконують низку важливих функцій, так як вони рахуються невід'ємною частиною наземних біоценозів. Беруть участь у розкладанні простих та складних органічних сполук, утворенні гумусу в ґрунті та перетворенні азоту, здійснюють мінералізацію органічних речовин. Мікроскопічні гриби у ґрунті знаходяться у вигляді міцелію та спор, співвідношення їх маси залежить від екологічних умов та типу ґрунту.

Хелатоутворення є одним із механізмів, що обумовлює стійкість ґрунтових мікроскопічних грибів до важких металів, за рахунок вироблення органічних кислот, які разом з іонами важких металів можуть утворювати нерозчинні комплекси [47]. Також механізмом стійкості у мікроміцетів виступає утворення комплексів білків та металів, де метали переходять у нетоксичні форми, також функціонування АТФ-залежних каналів, що відповідають за вивід токсичних іонів із клітин [48].

У виявленні токсичності металів провідним фактором є проникність мембран. У деяких випадках можуть виникати нові штами, що будуть більш толерантними до важких металів, і та ж концентрація вже буде для них не такою токсичною. Одною із головних функцій мікроміцетів є утворення та перетворення речовини та енергії, це в свою чергу сприяє мобілізації важких металів та їх міграції в едафотопах. В той же час багато мікроміцетів здатні іммобілізувати важкі метали, затримуючи їх в міцелії, і тимчасово вилучаючи з колообігу [45].

Стійкістю до важких металів є здатність мікроорганізмів рости при концентраціях значно вищих за граничнодопустимі. Загалом визначено декілька різновидів взаємодії мікроміцетів та важких металів, що обумовлюються стійкістю/концентрація металів у самій клітині у нешкідливій формі, обмеження абсорбції металів, виключення ланки з обміну клітини, що чутлива до певного металу [49].

Мікроміцети можуть адаптуватися при змінах навколишнього середовища, а також здатні до саморегуляції. Умовою, що сприяє пристосуванню мікроорганізмів до несприятливих умов є взаємозаміни: коли гине одна популяція, домінуючою стає та, що найменш чутлива [50].

Рівень токсичності того чи іншого елемента на пряму впливає на інтенсивність пригнічування біологічної активності в ґрунті. Іони калцію негативно впливають на процеси амоніфікації, нітрифікації та денітрифікації, в них беруть активну участь мікроскопічні гриби. А, наприклад, іони плумбуму порушують виділення вуглецю та процес метаболізму, цинк уповільнює розкладання целюлози [51].

Забруднення ґрунтів важкими металами впливають на структуру ценозу мікроміцетів, показники біохімічної активності змінюються на тих ґрунтах, де важкі метали перевищують фонові показники. На тих ґрунтах де концентрації металів вдвічі більші за фонові відбувається зміна цілої групи мікробіологічних показників і скорочення кількості видів мікроміцетів в угрупованні, ті що виявились найбільш стійкими починають домінувати [52].

Перевищення фонові концентрації втричі призводить до різких змін всіх мікробіологічних показників, гине нормальна для ґрунту мікробіота, а розвивається і домінує обмежена кількість мікроміцетів, які стійкі до токсичної дії сполук. При перевищенні концентрації фонових показників у чотири і більше разів катастрофічно знижується будь-яка мікробіологічна активність, що в більшості випадків веде за собою повну загибель мікроміцетів [53].

1.5. Характеристика біопрепаратів, які застосовують для покращення умов росту і розвитку сільськогосподарських рослин

З кожним роком все більше виробників переходить на біологічний захист сільськогосподарської продукції. Цьому сприяє багато факторів, а саме:

- застосування хімікатів негативно впливає на ґрунт засмічуючи його, що в майбутньому позначається на погіршенні якості продукції вирощеної на цьому ґрунті та її обсягу;

збільшений попит на експорт української органічної сільськогосподарської продукції та біопрепаратів.

поширення біопрепаратів за рахунок появи виробництв з їх виготовлення;

підтримка державою сільгоспвиробників, що робить біопрепарати більш доступними;

зменшення імпорту пестицидів через зменшення їх виробництва в інших країнах.

Органічне землеробство сприяє зменшити використання пестицидів, а замість них використовувати мікродобрива та біологічні препарати. Біологічний метод є безпечний для всіх живих організмів та навколишнього середовища, є пріоритетом в боротьбі зі шкідниками.

Біопрепарати складаються із живих мікроорганізмів, а ті синтезують природні біологічно активні речовини, що істотно обмежують розвиток шкідників, також біопрепарати стимулюють розвиток та ріст сільськогосподарських культур, стійкість до хвороб та стресів. Їх застосовують при обробці насіння або обприскують рослини в період вегетації, вони є високоефективними та доступними по вартості.

Біопрепарати підвищують стійкість рослин до кліматичних, біотичних, антропогенних, едафічних чинників, також до різного виду збудників хвороб, забезпечують збалансоване живлення, впливають на якість та врожайність продукції. Усі ці переваги завдяки бактеріям, які допомагають рослинам поглинати поживні речовини перетворюючи їх у доступні форми, мають фунгіцидну дію, захищаючи від грибних і бактеріальних хвороб та забезпечують рослин азотом.

В Державному реєстрі пестицидів і агрохімікатів України зареєстровано понад 200 видів біопрепаратів, це 10% від загальної кількості засобів із захисту рослин, із них переважають інокулянти. Їх використовують при органічному землеробстві, вони позитивно впливають не тільки на рослини, а й на ґрунт, покращується його екологічний стан.

За даними Pro-consulting основні види біопрепаратів, що застосовуються в Україні є:

1) інокулянти – препарати з корисними для рослин культурами мікроорганізмів, сприяють зміцненню здоров'я культури. Інокулянти набули популярності як препарати для сої, зараз їх широко використовують і у вирощуванні тійшої продукції. Використовують для обробітку насіння перед посівом для різних сільськогосподарських культур: зернових, соняшнику, кукурудзи.

2) деструктори допомагають швидше розкласти рослинні рештки, оздоровлює ґрунт та пригнічує шкідливу флору в ґрунті. Найпоширенішими є деструктори біологічного походження.

3) біодобрива - препарати з ґрунтовими мікроорганізмами та ними синтезованими біологічноактивними речовинами використовують рослини доступним азотом, фосфором та калієм. З використанням біодобрив покращується якість продукції, урожайність, відбувається стимуляція росту та розвитку культури.

4) фунгіциди – препарати з мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності, використовуються для боротьби та захисту рослин від бактеріальних та грибних збудників хвороб. Механізм їх дії дозволяє захищати рослини від широкого спектру хвороб: снігової плісняви, фітофторозу, бактеріозів, пліснявіння насіння, борошнистої роси, різних плямистостей та гнилі;

5) інсектециди та акарициди застосовуються для боротьби з шкідливими комахами їх личинками, кліщами, комарями, до них входять мікроорганізми, що продукують специфічні біотоксини з наведеною дією саме на знищення комах. Даний вид біопрепаратів підходить для боротьби з колорадським жуком, яблуневою плодожеркою, яблуневою і плодовою міллю, павутинними кліщами, з різними видами гусеней, капустяною совкою, і є абсолютно безпечними для бджіл.

Таблиця 1.7

НУБІП України

Біопрепарати, внесені до "Переліку пестицидів та агрохімікатів дозволених до використання в Україні" [54]

Назва препарату	Норма витрати препарату	Культура, об'єкт, що обробляється	Об'єкт, проти якого обробляється	Спосіб, час обробки, обмеження	Максимальна кратність обробки
1. Біопрепарати проти шкідників					
Аверком, с е (спиртова емульсія) (Streptomyces avermitilis Ac-2179)	2 л/га	Огірки закритого ґрунту	Нематоди	Внесення в лунки	1
Актофит, к е (аверсектин С, 0,2%)	2,0 л/га	Виноградники	Гронова листовійка, кліщі	Обприскування в період вегетації	3
	0,3 – 0,4 л/га	Картопля	Колорадський жук	Обприскування в період вегетації	2
	2,0 м ³	Огірки, троянди закритого ґрунту	Павутинний кліщ	Обприскування в період вегетації	2
Бітоксіацілін-БТУ, р (життєздатні клітинні бактерії Bacillus thuringiensis, ендоспори – титр 1,0×10 ⁷ КУО/см ³)	10 – 15 л/га 1000 л	Огірки закритого ґрунту	Кліщі	Обприскування в період вегетації	2
	7 – 8 л/га 1000 л	Огірки закритого ґрунту	Баштанна попелиця	Обприскування в період вегетації	2
Біоінсектицид Скарало-М, ЗП (тип «С», Bacillus thuringiensis, титр 1×10 ⁶ – 5×10 ⁷ клг; тип «L», Bacillus thuringiensis var. kurstaki, титр 1×10 ⁶ – 5×10 ⁷ клг/р)	3,0 – 5,0 кг/га	Яблуня	Яблунева плодожерка	Обприскування з інтервалом 10 – 15 дб	3
	2,0 – 3,0 кг/га	Овочеві (томати, картопля)	Листоїдні шкідники	Обприскування з інтервалом 10 – 15 дб	3
БіоРейд, РК, (матрин, 0,5%)	1,0 л/га	Груша, томати, яблуня	Грушева (медяниця) листоїдниця	Обприскування в період вегетації	1
Гаубсин, с (Pseudomonas chlorographis subs. aureofaciens, 4×10 ⁷ КУО/см ³ препарату)	10 л/га	Яблуня	Яблунева плодожерка, попелиці	Обприскування в період вегетації (після півдня до збору врожаю) кожні 15 днів	6–8
Гаубсин, р (Pseudomonas aureofaciens штам В-111 та В-306, титр 1×10 ⁷ мкг препарату)	4 – 6 л/га	Зернові садові (яблуня)	Захист проти шкідників та хвороб, підвищення імунитету	Обприскування рослин	2
Лепідоцид, в р (Bacillus thuringiensis var. kurstaki, 3 серотипи, титр 1,5×10 ⁷ спор/мл)	3 – 4 л/га	Овочеві культури	Капустяні білани, вогнівка	Обприскування в період вегетації	2
	3 – 4 л/га	Плодові культури	Яблунева плодожерка, яблунева міль	Обприскування в період вегетації	2
	3 – 4 л/га	Картопля	Картопляна міль	Обприскування в період вегетації	2
	3 – 4 л/га	Зернові культури	Сіра зернова совка	Обприскування в період вегетації	2
	3 – 4 л/га	Виноград	Гронова листовійка	Обприскування в період вегетації	2
	3 – 4 л/га	Буряки столові та цукрові, соняшник	Личиний метелик	Обприскування в період вегетації	2
Лепідоцид-БТУ, (інсектицид) р (клітинні бактерії Bacillus thuringiensis var. kurstaki, титр 1,0×10 ⁷ КУО/см ³)	2,0 – 3,0 л/га	Капуста	Білани, капустяна міль, капустяна совка	Обприскування в період вегетації	2
Мадекс Твін, КС, біопрепарат інсектицидної дії (Cydia pomonella, грануловірус (ABC V22), титр – 3×10 ¹³ гранул/г)	0,1 л/га (400–1000 л робочого розчину/га)	Яблуня, груша, персик	Для боротьби з яблуневою плодожеркою	Обробка по вегетації	4
	0,1 л/га (400–1000 л робочого розчину/га)	Яблуня, груша, персик	Для боротьби з січною плодожеркою	Обробка по вегетації	4–6
Міпгейт, в р (рослинний алкалоїд, 200 г/л)	0,3 – 0,45	Яблуня	Кліщі	Обприскування по вегетації	4
	0,25 – 0,3	Соя	Кліщі	Обприскування по вегетації	4
Натургард, в р (екстракт матрини, 0,5%)	0,3 – 1,0	Зернові	Клоп черепашка, смугаста цикадка, трипс пшеничний	Обприскування по вегетації	4
	0,3 – 1,0	Технічні культури	Звичайний буряковий довгоносик, бурякові білшки	Обприскування по вегетації	4
	0,3 – 1,0	Овочеві культури	Тля озима совка, оліокрылка	Обприскування по вегетації	4

Мікроорганізми, що лежать в основі біопрепаратів при внесенні в ґрунт вступають у зв'язки із іншими компонентами та стають частиною біоценозу. Від

цієї взаємодії залежить ефективність біопрепаратів, а показником ефективності є як гибель шкідників, так і біологічний вплив на них, що проявиться в майбутньому – це може бути репродуктивний, тератогенний, овіцидний, метатоксичний чи антифідантний ефект.

Якщо бактеріальний препарат Бітоксисацилін (БТБ), застосувати проти колорадського жука, він проявить метатоксичний ефект і при вищих нормах його застосування цей ефект буде посилюватися. При застосуванні препарату 3,0 кг/га 40% личинок у фазі лялечок загинуть, за 6 кг/га загине 60%. В наступних поколіннях плодючість самок знизиться до 70%, можливі тератогенні зміни у різних фазах розвитку.

При використанні бактеріальних препаратів антифідантний ефект проявляється у непарного щовкопряда і зберігається у наступних поколіннях, на пряму залежить від норм використання препарату. Післядія характерна риса біопрепаратів, проявляється загибеллю лялечок та впливом на розвиток наступних поколінь. Мікробіологічні препарати слугують фактором регуляції чисельності виду, так як мають різноманітний вплив на популяції шкідників.

Антагоністична та інсектицидна активність мікроорганізмів сприяє ефективній дії біопрепаратів в боротьбі зі шкідниками чи збудниками хвороб сільськогосподарських рослин. Стосовно шкідливості, то біопрепарати є абсолютно екологічно безпечними, так як мікроорганізми є частиною навколишнього середовища і входять в природний кругообіг. Безпечними та корисними дані препарати є ще тому, що кількість мікроорганізмів знижується та саморегулюється, чисельність популяцій фітофагів зменшується.

Мікроорганізми що входять до біопрепаратів є найбільш високоєфективними, вони розмножуються у штучних та створених спеціально для їх життєдіяльності комфортних умовах. Біологічні засоби стрімко розвиваються і вже на сьогодні вони не просто борються з фітофагами, а й стримують розвиток збудників хвороб, також впливають на урожайність культури, а препарати комплексної дії захищають рослини від декількох видів шкідників одразу [54].

1.6. Методи встановлення токсичності хімічних речовин відносно мікроорганізмів ґрунту

Біотестування – це оцінювання токсичності середовища за допомогою тест-системи. До цієї системи входять групи живих організмів та певне обмежене середовище, групи живих організмів можуть бути одного виду, декількох або цілої екосистеми. При зміні важливих життєвих функцій тест-об'єкт попереджає про небезпеку в незалежності від того якими речовинами порушуються ці функції.

Тест-об'єкт, а то й уся тест-система зазнає деякої деформації через реакції на подразнення на різних рівнях функціонування. Реакції відрізняються за швидкістю прояву, чутливістю, ступінь прояву тест-реакції визначається за тест-критерієм, показник за допомогою якого здійснюється оцінювання змін тест-систем. Від показника ступеню прояву тест-реакції залежать висновки про токсичність досліджуваного зразка.

Біотестування є доступним, простим та оперативним тому досить поширене у всьому світі, все частіше його використовують разом з методами аналітичної хімії. Тест-системи за короткий термін може показати наявність токсичних агентів в зразці, концентрації яких можуть становити небезпеку для живих організмів [5].

Тест-об'єктом є живий організм, який використовують для оцінки токсичності хімічних речовин стічних, природних вод, ґрунтів, донних відкладів та ін. Ці тест-організми сигналізують про токсичність середовища, що дозволяє швидко повідомити про токсичність, незалежно від того чи здійснено це однією речовиною чи цілим комплексом хімічних речовин. Умовою проведення біотестування є використання однорідних лабораторних культур, які проходять перевірку чутливості, зберігаються в спеціальних лабораторних умовах, це забезпечує необхідну подібність, а також максимальну чутливість до токсичних речовин.

Для різних об'єктів використовуються різні тест-функції, як показники біотестування:

➤ для риб, ракоподібних та молюсків – плодючість, аномальні відхилення у ембріональному розвитку, ступінь синхронності дроблення яйцеклітини.

➤ для інфузорій, стадії ембріонів молюсків, риб, ракоподібних та комах – смертність тест-організмів.

➤ для рослин – довжина первинного кореня, проростання насіння.
 ➤ для одноклітинних водоростей – зміна чисельності клітин в більшу чи меншу кількість, загибель, середня швидкість росту, ділення клітин, приріст культури.

Усі методи біотестування можна класифікувати певними ознаками:

➤ тест-об'єктом;

➤ тест-системою;

➤ тест-реакцією;

➤ ступенем прояву тест-реакції;

➤ тест-критерієм;

➤ тривалістю.

Тест-об'єктом є біологічний чутливий організм, що реагує на вплив зовнішніх чинників. Це може бути органели, клітини, тканини, конкретні органи

багатоклітинних організмів, одноклітинні організми одного або декількох різних. Методи за тест-об'єктом поділяють на:

➤ генетичному рівні;

➤ клітинному рівні;

➤ організменному рівні.

Тест-системою є обмежене середовище з чутливими біологічними елементами. Тест-системи можна поділити на рівні але в залежності від тест-об'єкту який там знаходиться:

➤ молекулярний;

➤ субклітинний;

➤ клітинний;

➤ органотканинний;

➤ організмів;
 ➤ популяційно-видовий.
 Тест-реакція виникає при впливі на тест-систему зовнішніх факторів, вони

можуть провокувати зміни в стані організму, наприклад:

➤ генетичні;
 ➤ фізіологічні;
 ➤ біохімічні;
 ➤ анатомічні;

➤ морфологічні;
 ➤ поведінкові;
 ➤ біоритмічні.
 За ступенем прояву тест-реакції біотестування поділяють на:

➤ гостру токсичність – проявляється у зміні поведінці протягом 5 діб

або загибелі організмів;

➤ слабку токсичність – відслідковується зниження основних біологічних функцій з часом, погіршується ріст, розвиток, зменшується розмноження, менша життєздатність особин;

➤ нетоксичність – відсутні будь-які токсичні впливи на організми та

наступні покоління.
 Тест-критерієм є показник згідно якого проводиться оцінка зміни стану тест-системи. Для вищих організмів до тест-критеріїв відносять плодючість,

виживання, синхронність ділення яйцеклітин, відхилення ембріонального розвитку, поведінкові реакції та їх періодичність. Для одноклітинних організмів,

водоростей тест-критеріями є загибель клітин, зміна чисельності культури, швидкість росту, поділ клітин, добовий приріст культури. Для вищих рослин тест-критеріями будуть схожість, проростання насіння, довжина первинного кореня, зміна морфологічних, фізіологічних чи біологічних показників.

По часу тривалості біотестування поділяються на:
 ➤ експрес-метод – визначення гострої токсичності;
 ➤ довгостроковий метод – визначення хронічної токсичності [56].

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

НУБІП України

2.1. Загальні принципи біотестування токсичності речовин за реакцією ґрунтових мікроорганізмів

Організація екологічного співробітництва та розвитку (ОЕСР) згідно її рекомендацій проводяться дослідження шкідливості хімічних речовин на біологічні об'єкти. В організації міститься більше 150 різних методів, які використовують незалежні лабораторії у визначеннях небезпечності хімічних речовин. Усі методи призначені для лабораторій які використовують професійне обладнання у своїй роботі, отримані дані з лабораторій використовуються у реєстрації речовин чи їх розподілу за рівнем токсичності.

У роботі з хімічними речовинами використовуються поняття ризику та небезпечності. Ризик є ймовірністю небезпечності речовини при певних обставинах, а небезпечністю є здатність речовини завдати негативного впливу на навколишнє середовище чи живий організм. Оцінювання небезпечності та ризику відбувається за однаковими принципами для всіх живих організмів, окрім людини, там є певні відмінності, тому ці складові розглядають окремо та виводять загальну екологічну оцінку хімічній речовині [57].

Таблиця 2.1

Перелік тестів для дослідження небезпечності хімічних речовин відносно організмів природних екосистем [57]

Вид дослідження	№ тесту за керівними принципами ОЕСР або іншим документом
Дослідження з токсичності для ґрунтових макро- та мікроорганізмів	
Токсичність для ґрунтових черв'яків	OECD №207; OECD №222 OCSP 850.3100 ДСТУ ISO 11268-1-2003, ДСТУ ISO 11268-2-2003
Вплив на ґрунтові мікроорганізми	OECD №216; OECD №217 OCSP 850.3200 ДСТУ ISO 14238-2003

Різні методи дослідження розроблені на принципах дослідження впливу хіміката у ґрунті на репродуктивність ґрунтових організмів, наприклад черв'яків *Eisenia foetida* L. Дорослі особини піддаються дії діапазону концентрацій досліджуваної речовини змішаної з ґрунтом або, у випадку пестицидів, внесеного в ґрунт із застосуванням процедур, що відповідає моделі використання досліджуваної речовини. Діапазон концентрацій вибрано з урахуванням охоплення концентрацій, які викликають сублетальні та летальні ефекти.

Смертність та вплив на ріст дорослих особин визначають після 4 тижнів впливу, після чого особин дістають з ґрунту і наступні 4 тижні оцінюють вплив на розмноження шляхом підрахунку кількості нащадків. Репродуктивний вихід хробаків, які зазнали впливу хімічної речовини, порівнюють з контролем.

Летальна концентрація (LC_{50}) та недіальна концентрація (NOEC), встановлюються у гострих дослідах (48-120 год.) є основними критеріями небезпечності. Відповідно до тест-організмів встановлюється клас небезпечності за величиною медіанно-летальної концентрації.

Оцінка впливу хімічної речовини на ґрунтову екосистему встановлюється завдяки використанню таких тест-організмів [57]:

Мезофауна

ґрунтові черв'яки

Eisenia foetida

мікроорганізми

бактерії

функціональні групи, що

беруть участь у перетворенні

сполук азоту та вуглецю

Оцінка небезпечності речовини для ґрунтової біоти здійснюється за реакцією черв'яків виду *Eisenia foetida* L., а також за активністю ґрунтових мікроорганізмів, що відносяться до функціональних груп, які беруть участь у кругообігу та перетворюванні азоту і вуглецю. Класифікацію небезпечності речовин відносно ґрунтової мезофауни наведено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Класифікація речовин за показниками гострої токсичності для ґрунтових черв'яків *Eisenia foetida* L. [57]

Клас небезпечності	Токсичність	LC ₅₀ , мг/кг ґрунту
надзвичайно небезпечні	надзвичайно токсичні	<1
небезпечні	високотоксичні	1-10
помірно небезпечні	середньотоксичні	11-100
мало небезпечні	слаботоксичні	101-1000
	практично нетоксичні	>1000

За зниженням чисельності і часом відновлення мікробіологічної активності ґрунту оцінюється екотоксикологічна небезпечність хімічної речовини (табл. 2. 3).

Таблиця 2.3

Небезпечність препаратів для мікробіоти ґрунту [57]

Клас небезпечності	Зниження чисельності, %	Час відновлення чисельності, міс.
надзвичайно небезпечні	51-100	≥ 6
небезпечні	25-50	4-6
помірно небезпечні	10-24	1-3
мало небезпечні	≤10	≤ 1

2.2. Загальні принципи встановлення токсичності хімічної речовини за залежністю «доза-ефект»

Токсичність є властивістю хімічних сполук та елементів негативно впливати на живий організм. Практично усі речовини можуть бути шкідливими для організму, все залежить від діючої дози. Основою токсичної дії є механізми взаємодії речовини та біологічного об'єкта, що згодом призводить до токсичного ефекту, при якому відбувається зміна показників та життєво-важливих функцій.

Проява токсичного ефекту залежить від фізико-хімічних властивостей речовини, від часу впливу та періодичності, особливостей організму, фізичних факторів навколишнього середовища.

Як інтенсивно відбувається розвиток ефекту залежить від кількості речовини та часу її впливу. Ефект впливу на біологічний об'єкт від концентрації можна зобразити за допомогою графіка залежності “доза-ефект”. За цією залежністю можна буде побачити закономірність, що при збільшенні дози хімічної речовини, збільшується ступінь ураження системи.

Токсиканти в залежності від часу та концентрації поділяються на:

концентраційні – ті речовини, чия дія залежить в більшості від концентрації, а не тривалості (синильна кислота, летючі наркотики);

хроноконцентраційні – ті речовини, чий токсичний ефект залежить від часу (ацетон, отрути, які блокують ферментні системи).

На залежність “доза-ефект” впливає також внутрішня міжвидова мінливість організму. Особини, що відносяться до одного виду можуть значно відрізнятися один від одного своїми біохімічними, фізіологічними характеристиками, що зумовлені генетичними особливостями кожного організму.

При впливі на різні види особин дози хімічної речовини, що викликають пошкодження в організмі можуть істотно відрізнятися. Крива “доза-ефект” відображає в собі властивості і токсиканта і організму на який впливає. Це означає, що оцінку токсичності на основі залежності “доза-ефект” необхідно проводити на різних біологічних об'єктах та користуватися при цьому статистичними методами обробки персональних даних.

Крива “доза-ефект” відображає вплив токсичної речовини на біологічний об'єкт, що залежить від концентрації речовини. Дана крива будується як індивідуально для живого організму (малі дози викликають слабкий ефект, а великі дози – сильний) так і для цілої популяції.

Доза напівмаксимального ефекту (ED_{50} та EC_{50}) і максимально можливий ефект (E_{max}) – це основні параметри, які визначаються при побудові графіку

залежності. При дослідіах необхідно враховувати, що “доза-ефект” залежить від часу експонування біологічного об'єкту до дії хімічної речовини, через що, при різному часі та різному шляху надходження до організму ліганду результати досліджень відрізнятимуться. Через це важливо, щоб в експериментальних дослідженнях всі параметри були приблизно однаковими.

Крива “доза-ефект” показує графічно відповідь біологічного об'єкту, біохімічний чи фізіологічний процес, що залежить від величини фактору стресу. Переважно досліджують декілька ефектів на різних його рівнях організації.

При побудові графіку концентрації речовини (в мг/кг, г/кг, мг/м³) позначається на осі абсцис, а по осі ординат - величина ефекту. Іноколи буває, що на осі ординат використовують логарифмічну шкалу (напівлогарифмічні координати). Досить часто зустрічається, що крива “доза-ефект” має сигмоїдну форму і описується рівнянням Гілла, що ще краще візуалізується в напівлогарифмічних координатах [58].

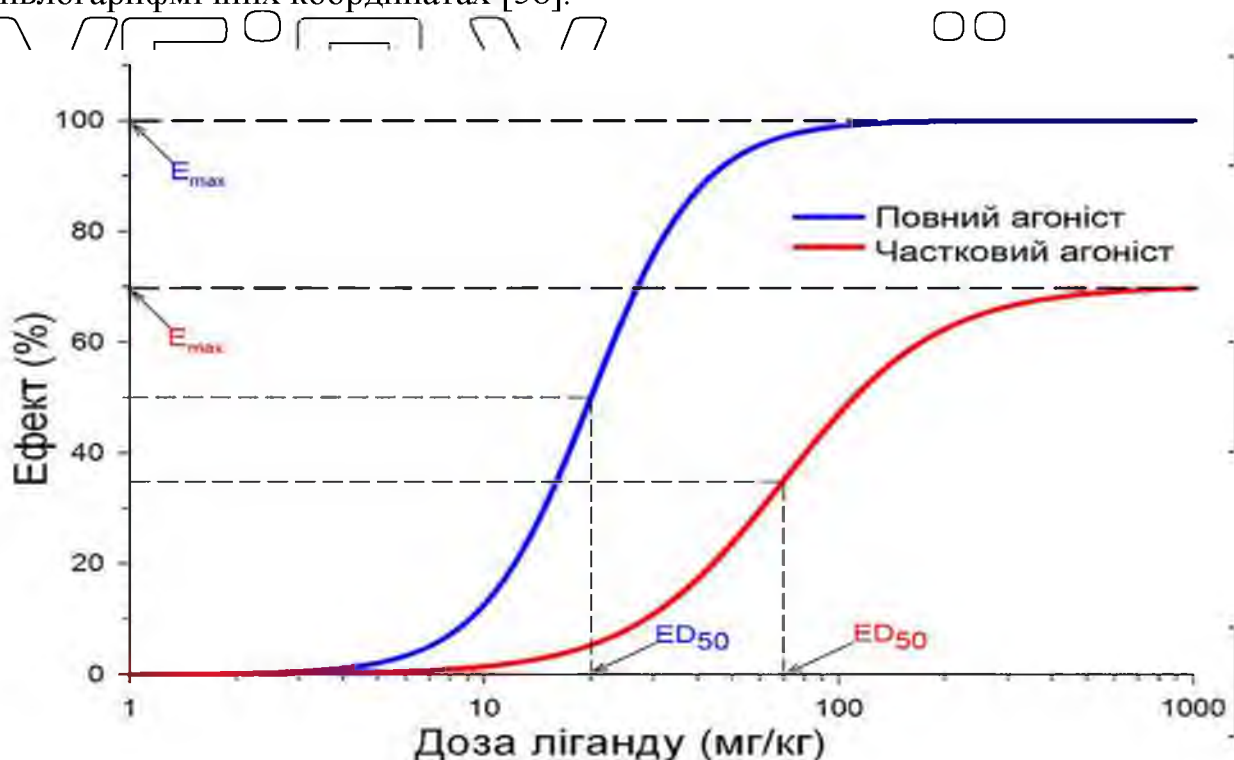


Рис. 2. 1. Відповідно до рівняння Гілла, криві “доза-ефект” для лігандів з різною активністю. Різні значення дози напівмаксимального ефекту для повного та часткового антагоністу [58]

Рівняння Гілла є наближенням, яке допомагає описати кількісно всі процеси зв'язування макромолекули з лігандом, коли вже молекула того ж або іншого ліганду зв'язана з макромолекулою. Рівняння назване в честь біохіміка та фізіолога Арчібальда Гілла.

За рівнем токсичності всі речовини поділяти на групи (Глухівський І.В., Шумейко В. М., Овруцький В. М., 1997) (табл. 2.4).

Таблиця 2.4
Поділ речовин за рівнем токсичності (EC50, мг/кг) [59]

Токсичність речовини	Концентрація, EC50, мг/кг
Надзвичайно токсична	< 1
Високо токсична	1-5
Сильно токсична	6-20
Помірно токсична	21-80
Мало токсична	81-160
Нетоксична	≥ 160

2.3. Метод визначення забруднення ґрунту хімічними речовинами за показником мінералізації азоту (ISO 14238:1997, IDT)

Мінералізація азоту або N-мінералізація – це розклад органічної речовини, що містить азот, з допомогою редуцентів, вони перетворюють органічний азот відмерлих решток в неорганічні форми – амоній та нітрат, через процеси амоніфікації та нітрифікації.

В аеробних ґрунтах глибина та швидкість мінералізації азоту вимірюється концентрацією нітрату, який вивільнився під час мінералізації, що знаходиться в органічній речовині ґрунту.

Сполуки азоту в ґрунті перетворюються з допомогою азотфіксуючих бактерій, таких як *Azotobacter*, *Phizobium*, актиноміцетів та інших мікроорганізмів. При процесі амоніфікації відбувається розщеплення білків та утворення аміаку, при нітрифікації відбувається окислення солі амонію до азотнокислих сполук.

Процес денітрифікації здійснюється такими бактеріями, як *Pseudomonas stutzeri*, *pseudomonas fluorescens* та іншими, відбувається розкладання азотних та азотнокислих солей з виділенням вільного азоту. Через що відбувається рівновага між зв'язаним азотом ґрунту та кількістю молекулярного азоту в атмосфері.

Ті бактерії, що здійснюють перетворення азоту є дуже чутливими до дій хімічних речовин. Нітрифікаційна здатність ґрунту є інтегральним показником активності бактерій, ґрунт здатний накопичувати нітратний азот за рахунок мобілізації азоту.

В проведенні екологічних досліджень та встановлення рівнів небезпечності хімічних речовин використовують дану особливість. Визначення впливу хімічної речовини на мінералізацію азоту здійснюється вимірюванням відсоткової інгібіторної дії на утворення продукту у зразках, що оброблені різними кількостями речовини в порівнянні до необробленого контролю.

Оптимальні умови для нітрифікації азотних сполук у ґрунті за допомогою мікроорганізмів створюють шляхом інкубації. У термостаті створюють оптимальну температуру приблизно 25 °С, завдяки такій температурі отримують швидкі результати.

При проведенні дослідження має бути вільний газообін, щоб запобігти утворенню анаеробних осередків, через що може відбутися втрата азоту через денітрифікацію, а також закритий посуд для мінімізації втрати води. Через однакові проміжки часу здійснюється вимірювання вологості ґрунту та поповнюються втрати води.

При визначенні впливу хімічних речовин на мінералізацію відбирають проби ґрунту попередньо до оброблення та через 14 та 28 днів інкубації. Більшість ґрунтів максимального рівня мінералізації досягає протягом 28 днів, тому відбір зразків після 28 днів дозволяє більш вигодою оцінити значення ID25 та ID50. Різниця між вмістом нітратного азоту в ґрунті до та після інкубації визначає нітрифікаційну здатність ґрунту.

При дослідженні потенційної токсичності хімічної речовини розраховується показник інгібіторної дії на мінералізацію сполук азоту ґрунту

(ID). Цей показник дозволить оцінити вплив хімічних речовин та встановлення їх небезпечності.

Для проведення аналізу використовують нітратомір НІ-405, ваги, термостат, мірні колби, циліндри, калій хлористий згідно з ГОСТ 4234-77, х. ч., кваски алюмокалієві згідно з ГОСТ 4329-77, х. ч., калій азотнокислий згідно з ГОСТ 4217-77, воду дистильовану.

Згідно вимог ОЕСР дослід з хімічною речовиною має проводитись в концентраціях 0,1 мг/кг ґрунту хімічної речовини, 1,0 мг/кг, 10 мг/кг, 100 мг/кг, 1000 мг/кг та контроль ґрунт без хімічної речовини [57].

Проведення розрахунків кількості хімічної речовини, що слід додати до 100 грам ґрунту.

1) Приготування маточних розчинів:

- перший маточний розчин, що містить в 1мл – 100мг хімічної речовини. 10000мг (10г) хімічної речовини розчинити у 100мл води;

- другий маточний розчин, що містить в 1мл – 1мг хімічної речовини. Необхідно 1мл першого маточного розчину розчинити у 100мл води;

- третій маточний розчин, що містить в 1мл – 0,01мг хімічної речовини. Необхідно 1мл другого маточного розчину розчинити у 100мл води.

2) Розрахувати кількість хімічної речовини, що потрібно додати у 100г ґрунту, щоб отримати концентрації відповідні до схеми досліджування (мг/кг ґрунту):

- 1мл третього маточного розчину буде відповідати 0,1мг/кг ґрунту хімічної речовини;

- 10мл третього маточного розчину буде відповідати 1,0мг/кг ґрунту хімічної речовини;

- 1мл другого маточного розчину буде відповідати 0,1мг/кг ґрунту хімічної речовини;

- 1мл другого маточного розчину буде відповідати 10мг/кг ґрунту хімічної речовини.

10мл другого маточного розчину буде відповідати 100мг/кг ґрунту хімічної речовини.

1мл першого маточного розчину буде відповідати 1000мг/кг ґрунту хімічної речовини.

Потрібно визначити кількість вмісту нітратного азоту в ґрунті до інкубації.

Щоб це зробити необхідно взяти 20г наважки необробленого ґрунту в 2 повторення, додати 50мл алюмокалієвих квасків та інтенсивно перемішувати протягом 3 хвилин, після чого дати відстоятись пару хвилин і провести вимірювання концентрацій NO_3^- .

Взяти пластикові стакани ємністю 500мл, в кожен з них зважити та помістити 100г ґрунту. Вологість ґрунту в стаканах довести до 60% капілярної вологості. Для доведення до 60% вологості ґрунту потрібно обчислити скільки води для цього потрібно, обчислюють це у відповідності з прикладом:

капілярна вологості ґрунту вже становить 40% (в перерахунок на сухий ґрунт), тоді для 60% капілярної вологості буде $(40 \cdot 60) / 100 = 24\%$, тому до 100г ґрунту потрібно додати 24мл води.

Попередньо приготовлені розчини хімічної речовини в концентраціях від 0,1мг/кг до 10000мг/кг ґрунту слід внести в ґрунт разом з водою для зволоження за певною схемою:

Контроль, тобто ґрунт без хімічної речовини (24мл води);

0,1мг/кг ґрунту хімічної речовини (23мл води + 1мл третього маточного розчину);

1,0мг/кг ґрунту хімічної речовини (14мл води + 10мл третього маточного розчину);

10мг/кг ґрунту хімічної речовини (23мл води + 1мл другого маточного розчину);

100мг/кг ґрунту хімічної речовини (14мл води + 10мл другого маточного розчину);

1000мг/кг ґрунту хімічної речовини (23мл води + 1мл першого маточного розчину).

Стакани з ґрунтом необхідно поставити в термостат для інкубації, там ґрунт витримати 28 діб при температурі $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Через 14 діб у процесі компостування зробити відбір з кожного варіанту проби по 20г ґрунту і виміряти концентрацію NO_3^- . Як пройде 28 діб ще раз відібрати з кожного варіанту проби в 20г ґруту та додати 50мл алюмокалієвих квасків та провести вимір концентрації NO_3^- . Вимірювання після періоду інкубації проводиться так само як і до інкубації.

Концентрація NO_3^- вимірюється нітратоміром, щоб обрати потрібний режим слід натиснути кнопку режим і почекати поки з'явиться на екрані слово – концентрація, після чого натиснути пуск. Необхідно вибрати вологість продукту, з якого виготовлена проба – В1 має значення вимірювання до 80% води. Для вимірювання потрібно занурити електроди у розчин і натиснути кнопку пуск, як вимірювання закінчиться на екрані з'явиться значення концентрації в мг/кг.

Обчислення отриманих результатів відбувається за схемою:

1) Вирахувати нітрифікаційну здатність ґрунту (X), мг/кг за формулою:

$$X = x_1 - x_2$$

x_1 – вміст NO_3^- в ґрунті після компостування, мг/кг;

x_2 – вміст NO_3^- в ґрунті до компостування, мг/кг.

Визначається відхилення у % від контролю.

2) Обчислити значення інгібіторної дії як відсоток від контрольного значення для всіх рівнів концентрації. Після розрахунку будується крива доза-ефект, за якою визначають ID_{25} та ID_{50} хімічної речовини яку досліджуємо.

Встановлюємо NOEC – концентрацію хімічної речовини, що не викликає ефекту, це означає що відхилення від контрольного значення не більша 10%.

3) Здійснюється оцінка небезпечності хімічної речовини, встановлення класу небезпечності за показником ID_{50} за табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Екотоксикологічна небезпечність хімічної речовини для біоденозу ґрунту [57]

Клас небезпечності	Інгібіторна дія, ID_{50} %
1. Високо небезпечний	51 – 100
2. Небезпечний	25 – 50
3. Помірно небезпечний	10 – 25
4. Мало небезпечний	≤ 10

4) Нітратомір Н-401, підготування приладу до роботи. Необхідне підготувати розчин алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1%: 10г алюмокалієвих квасків, зважених із точністю до другого десяткового знаку. Змішати в мірну колбу розміром 1000см³ та розвести дистильованою водою довівши до об'єм до мітки. Приготовлений розчин можна зберігати у скляній посудині із притертою пробкою не більше 1 року. Якщо з'явився осад або помутніння слід приготувати свіжий розчин.

Приготовлення основного розчину азотнокислого калію з молярною концентрацією $C_{KNO^3} = 0.1$ моль/дм³. 10,1г азотнокислого калію змішати з розчином із алюмокалієвих квасків у колбі в 1000см³ та довести об'єм до мітки.

Приготовлений розчин можна зберігати у скляній посудині із притертою пробкою не більше 1 року. Якщо з'явився осад або помутніння слід приготувати свіжий розчин.

Приготовлення розчину із вже відомою молярною концентрацією нітратів (атестованих зразків). Його готують з розчину азотнокислого калію в концентрації $C_{KNO^3} = 0.1$ моль/дм³ але в день проведення досліду. Розчин алюмокалієвих квасків використовують для розбавлення.

Розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.1$ моль/дм³ розбавити в 10 разів та приготувати розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.01$ моль/дм³ ($pNO_3 = 2$).

Розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.01$ моль/дм³ розбавити в 10 разів та приготувати розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.001$ моль/дм³ ($pNO_3 = 3$).

Розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.001$ моль/дм³ розбавити в 10 разів та приготувати розчин концентрації $C_{KNO^3} = 0.0001$ моль/дм³ ($pNO_3 = 4$).

Отримані розчини використовують для градуювання нітратоміра.

Підготування нітрат-селективного та хлор-срібного електродів до роботи.

Нітратний електрод між підходами вимірювання необхідно зберігати у розчині

KNO_3 із $\text{pNO}_3 = 3$. Між підходами вимірювання електрод замочують у розчині

KNO_3 із $\text{pNO}_3 = 2$ на 10 – 15 хвилин. Допоміжний хлор-срібний електрод

зберігається у насиченому розчині, а гумову пробку в корпусі електрода під час

вимірювання відкривають, а під час зберігання отвір закривають.

Нітратомір Н-401, калібрування приладу.

➤ увімкнути прилад та обрати кнопку “режим”, почекати щоб на екрані

висвітилося “градування”;

➤ натиснути “пуск”, як з’явиться на екрані “Електроди ↓ в С31”

опустити електроди у зразок $\text{pNO}_3 = 4$ та нажати “пуск”;

➤ як прилад завершив вимірювання з’являється повідомлення

“С31:4.00?”, якщо буде інше значення, ніж 4.00 нажимати кнопку “режим”

допоки не з’явиться на екрані 4.00 і нажати пуск. На екрані з’явиться “Електроди ↓ в С32”.

➤ електроди з першого зразка відмити та висушити папером для

фільтрування та занурити у другий зразок із $\text{pNO}_3 = 2$, та нажати “пуск”;

➤ як прилад завершив вимірювання з’являється повідомлення

“С31:2.00?”, якщо буде інше значення, ніж 2.00 нажимати кнопку “режим”

допоки не з’явиться на екрані 2.00 і нажати “пуск”. На екрані з’явиться значення

крутизни (S), що має відповідати нормованим значенням з табл. 2.6.

➤ електроди витягти з С32 та вимити дистильованою водою і висушити

папером для фільтрування, нажати “пуск”, для того, щоб вийти з режиму

“градування”.

Таблиця 2.6

Залежність крутизни електродної характеристики нітратного електрода

від температури [57]

$t, ^\circ\text{C}$	16	18	20	22	24	26	28
Крутизна, мВ/ pNO_3	54,2	54,6	55,0	55,4	55,8	56,2	56,6

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Фоновий вміст кадмію в орному шарі досліджувальних ґрунтів

Кадмій відноситься до 1 класу небезпечності хімічних речовин.

Забрудненість ґрунту визначають за допомогою показників гранично допустимої концентрації та фоновим або ж природним вмістом елементу в ґрунтах природно-кліматичних зон України. За ступенем можуть бути сильно, середньо, та слабо забруднені ґрунти. Сильно забрудненими будуть ґрунти, вміст елементу якого перевищує значення ГДК при якому спостерігається зміни в середовищі. У середньо забруднених ґрунтах вміст елементу буде перевищувати значення ГДК але без видимих змін середовища. Слабо забруднений ґрунт має показники менші за ГДК, але вищі за природній фон.

Як саме впливають небезпечні хімічні речовини на об'єкти агроєкосистеми та їх міграція трофічними ланцюгами залежить від їх рухомості в ґрунті та накопичення. Було досліджено фоновий природний вміст кадмію, зразки взяті із перелогових ділянок.

На кількість кадмію в ґрунті впливає декілька чинників але одним із головних, який впливає безпосередньо є материнська порода та її мінералогічний склад. У зоні лісостепу фон для кадмію в середньому складає 0,5 мг/кг (табл. 3.1).

Таблиця 3.1
Фоновий вміст кадмію в ґрунтах Лісостепу, мг/кг

Тип ґрунту	Фоновий вміст, мг/кг
Чорнозем типувий	0,35
Чорнозем опідзолений	0,50

Загалом по території України фоновий вміст складає від 0,3 до 0,5 мг/кг.

Для оцінки отримані показники порівнюють із гранично допустимою концентрацією, а саме із рухомими формами, так як вони є доступними для рослин та несуть найбільшу загрозу (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

НУБІП України

Гранично допустима концентрація кадмію в ґрунті, мг/кг

Елемент	ГДК, мг/кг
Кадмій (Cd)	3,0

При вивченні накопичення кадмію в ґрунті результати аналізу показали, що середня концентрація в чорноземі типовому складає 0,38 мг/кг, а в чорноземі опідзоленому 0,50 мг/кг. Порівнюючі отримані дані із ГДК бачимо, що вміст кадмію в ґрунті його не перевищував, але перевищив фоновий вміст рухомих форм, через що ґрунт можна віднести до слабо забрудненого.

Оцінка стійкості ґрунту складається із здатність ґрунту до поглинання, в цьому процесі бере участь ґрунтовий поглинальний комплекс та в одночас утримуванні хімічних речовин у різних за рухомістю формах. Базується на

методі класифікації ґрунтів за стійкістю до хімічного забруднення М. А. Глазовської. Коефіцієнт стійкості розраховували за методикою Н. А. Макаренка.

Для оцінки беруть параметри ґрунту, які впливають на рухомість – вміст гумусу, рН, фракції < 0,001 мм. Стійкість ґрунтів до забруднення хімічними елементами виражається коефіцієнтом стійкості k_t у балах від 0,1 до 1,0 балів.

Чим вищий бал, тим краще ґрунт фіксує хімічні елементи в нерухомій формі, що зменшує вплив на біологічні об'єкти. Коефіцієнт стійкості кадмію для ґрунтів розраховується із фізико-хімічних показників - $K_{рН}$, $K_{гум}$, $K_{глин}$ (табл. 3.3) [58].

Таблиця 3.3

Коефіцієнт стійкості ґрунту до забруднення кадмієм

ґрунт	$K_{рН}$	$K_{гум}$	$K_{глин}$	k_t
Чорнозем типовий	0,10	0,45	0,24	0,79
Чорнозем опідзолений	0,10	0,23	0,11	0,44

Коефіцієнт стійкості до забруднення кадмієм для типового чорнозему склав $k_t = 0,79$, а для опідзоленого чорнозему $k_t = 0,44$. Різні показники вони мають через різні фізико-хімічні властивості, такі як рівень рН, вміст гумусу, саме вони впливають на те, як ґрунт фіксує хімічні елементи в нерухомій формі, що зменшує його перехід далі. Чим ближче k_t до 1 тим більш стійкий ґрунт до забруднення хімічними елементами. З отриманих результатів чорнозем типовий є більш стійким, так як має більший показник k_t , рослини зростаючи на такому ґрунті будуть не забрудненими або ж з меншими концентраціями хімічних речовин чим ті, що зростають на чорноземах опідзолених.

3.2. Забруднення ґрунту кадмієм внаслідок застосування агрохімікатів

У мінеральних добривах присутні біогенні елементи типу фосфору, магнецію, азоту, які є головною діючою речовиною. Окрім біогенних елементів у всіх добривах також присутні домішки, які можуть бути токсичними, так як відносяться до групи важких металів чи радіоактивних елементів. Тому контролювати потрібно добрива саме за токсичними елементами в ньому, так як вони чинять негативний вплив на живі організми та мають високу стійкість, необхідно прогнозувати можливі наслідки від тривалого застосування таких добрив.

Рівень впливу токсичних речовин на ґрунт при застосуванні агрохімікатів визначається співвідношенням рівнів їх разового надходження та гранично допустимого. Разове надходження кадмію в ґрунт вираховується за формулою:

$$G = d \times g_2 \times 100 / g_1, \text{ де}$$

G - фактичне надходження токсикантів у ґрунт, мг/га; d - доза добрива за діючою речовиною, кг/га; g_1 - вміст діючої речовини у добриві, %; g_2 - вміст токсичного елемента у добриві, мг/кг.

Також можливо розрахувати ймовірне надходження кадмію з добривом у ґрунт, що визначається відносно рівня ГДК та природного фону:

$$A = (ГДК - F) \times 3000000, \text{ де}$$

А - можливе додаткове внесення токсикантів у ґрунт, мг/га; ГДК – гранично допустима концентрація, мг/кг; F - фоновий вміст токсиканту у ґрунті, мг/кг; 3000000 - маса орного шару ґрунту в перерахунку на суху речовину, кг/га.

При перевищенні позначки 10 між відношенням разового надходження речовини до граничного, рівень впливу агрохімікату на ґрунт є небезпечним.

Для дослідження обрали найбільш популярні фосфорні агрохімікати табл.

3.4

Таблиця 3.4
Характеристика досліджуваних агрохімікатів

Назва біопрепарату	Виробник агрохімікату	Доза застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га	Концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %	Концентрація кадмію в агрохімікаті, мг/кг
Азотофіту	АТ "Ліфоса"	250	50	2,5
	ТОВ "Компанія Баста"	350	15	0,8
	АТ "Luvena S.A."	100	20	1,6

Відповідно до табл. 3.4 разове надходження кадмію з агрохімікатом в ґрунт становить:

$$G_{(AT \text{ "Ліфоса"})} = 250 \times 2,5 \times 100 / 50 = 1\,250 \text{ мг/га};$$

$$G_{(ТОВ \text{ "Компанія Баста"})} = 350 \times 0,8 \times 100 / 15 = 1\,866 \text{ мг/га};$$

$$G_{(AT \text{ "Luvema S.A"})} = 100 \times 1,6 \times 100 / 20 = 800 \text{ мг/га};$$

Гранично допустиме надходження кадмію з агрохімікатом в ґрунт становить:

$$A = (3 - 0,5) \times 30\,000\,000 = 7\,500\,000 \text{ мг/га}$$

Відношення між разовим надходженням кадмію у ґрунт та гранично допустимим рівнем:

$$G/A_{(AT \text{ "Ліфоса"})} = 1\,250 / 7\,500\,000 = 0,00016;$$

$$G/A_{(ТОВ \text{ "Компанія Баста"})} = 1\,866 / 7\,500\,000 = 0,00024;$$

$$G/A_{(AT \text{ "Luvema S.A"})} = 800 / 7\,500\,000 = 0,00010;$$

Так як відношення між разовим надходженням кадмію у ґрунт з агрохімікатів до гранично допустимого рівня не перевищує 10, усі три агрохімікати є безпечними щодо впливу їх на ґрунт.

. Біотестування забруднення ґрунту кадмієм за використання показника інгібіторної дії на N-мінералізацію ґрунту

Під час дослідів після компостування спостерігалася активізація процесів N-мінералізації у ґрунті під впливом невисоких концентрацій кадмію. Зі збільшенням концентрації можна спостерігати інгибування вмісту NO_3^- у ґрунті (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Вплив кадмію на процеси N-мінералізації азоту у ґрунті

№	Концентрація кадмію, мг/кг	Концентрація NO ³⁻ , мг/кг	
		14 доба інкубації	28 доба інкубації
1.	Контроль - 0	17,3	48,0
2.	0,1	17,3	51,3
3.	1	17,3	65,8
4.	10	17,3	68,3
5.	100	17,3	56,4
6.	1000	17,3	45,3

На рис. 3.1 вказана залежність нітрифікаційної здатності ґрунту від концентрації кадмію в ґрунті

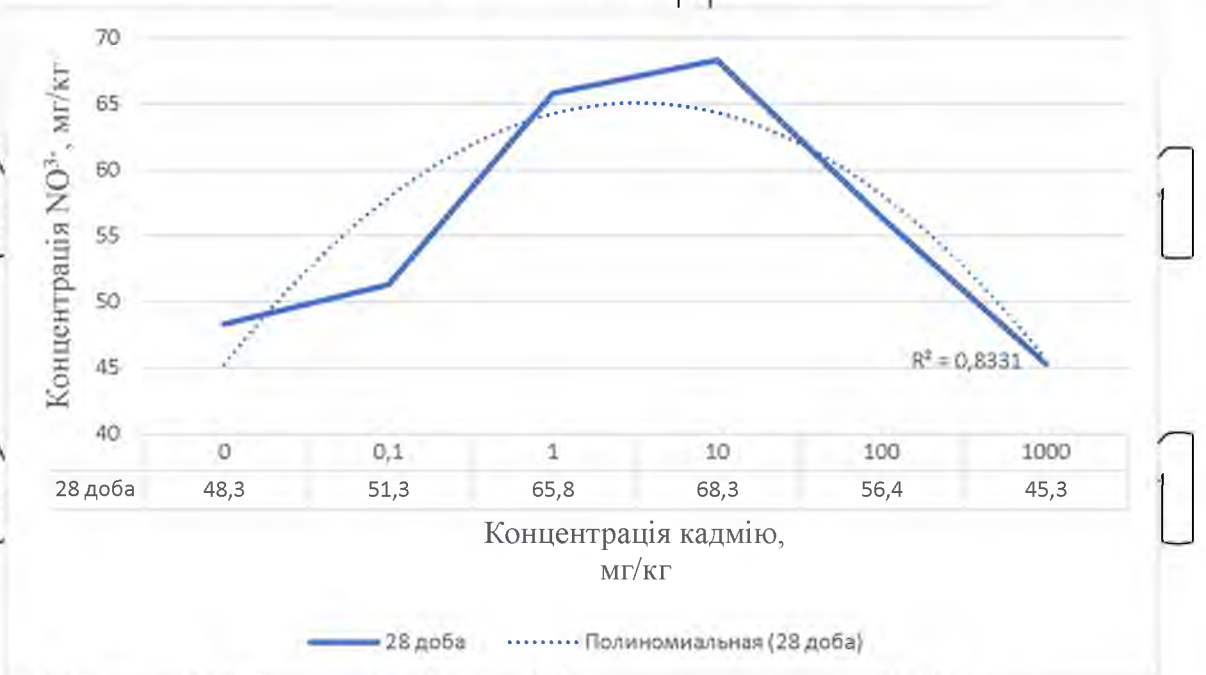


Рис. 3.1. Вплив кадмію на процеси мінералізації азоту у ґрунті

З аналізу графіку спостерігається стимулювання нітрифікаційної здатності при низьких концентраціях. Використовуючи метод апроксимації з побудовою поліміальної лінії тренду, можна змоделювати зменшення нітрифікаційної здатності зі збільшенням концентрації кадмію, процес описується функцією $y = -3,0071x^2 + 21,393x + 10,5$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,8331$.

Нітрифікаційна здатність ґрунту (X), мг/кг, обчислювалась за формулою:

$$X = x_1 - x_2, \text{ де}$$

x_1 – вміст NO_3^- в ґрунті після компостування, мг/кг;

x_2 – вміст NO_3^- в ґрунті до компостування, мг/кг.

Вміст NO_3^- в ґрунті до компостування становив – 17,3 мг/л.

Нітрифікаційна здатність за впливу кадмію у різних концентраціях становила: контроль – 30,7 мг/кг, 0,1 мг/кг – 34 мг/кг, 1 мг/кг – 48,5 мг/кг, 10 мг/кг – 50,7 мг/кг, 100 мг/кг – 39,1 мг/кг, 1000 мг/кг – 28 мг/кг (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Вплив кадмію на нітрифікаційну здатність ґрунту

№	Варіант, мг/кг кадмію	Вміст нітратів до компост., мг/кг (x_2)	Вміст нітратів після компост., мг/кг (x_1)	Нітрифікаційна здатність ґрунту (x)	Відхилення від контролю, %
1.	Контроль - 0	17,3	48,0	30,7	-
2.	0,1	17,3	51,3	34,0	10,7
3.	1	17,3	65,8	48,5	57,9
4.	10	17,3	68,3	50,7	65,1
5.	100	17,3	56,4	39,1	27,3
6.	1000	17,3	45,3	28	-8,7

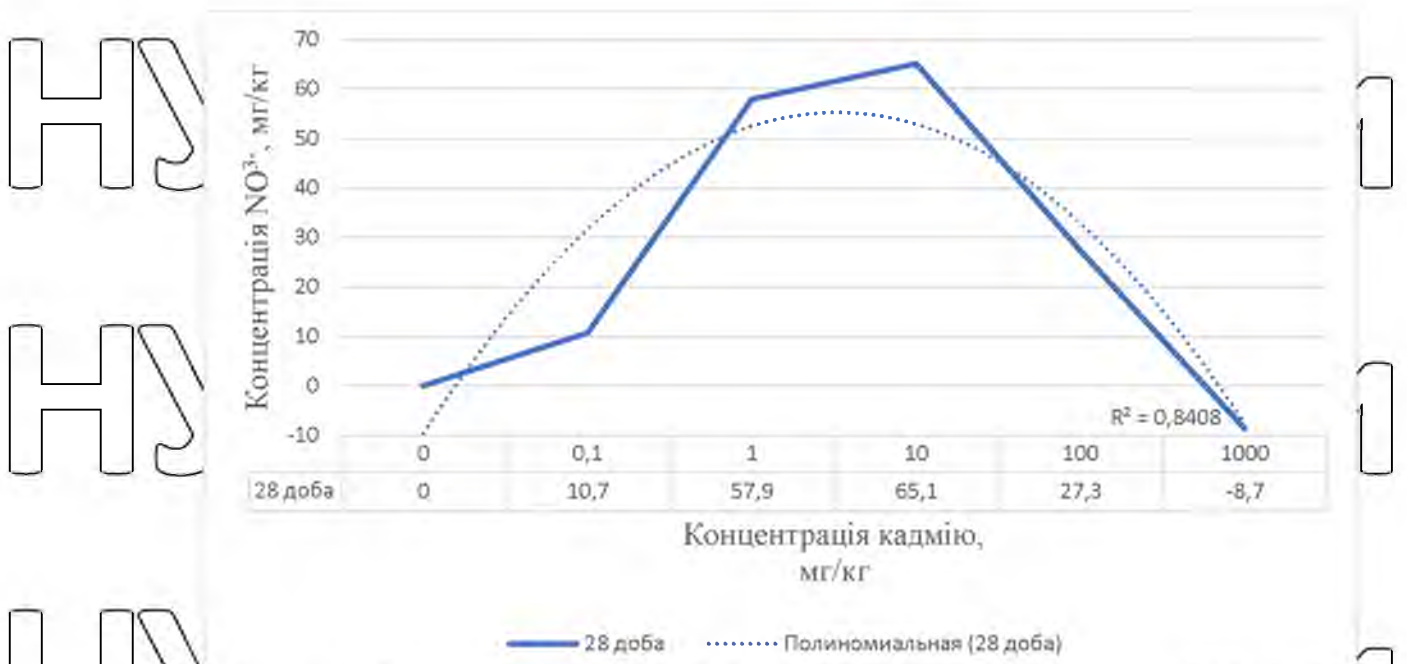


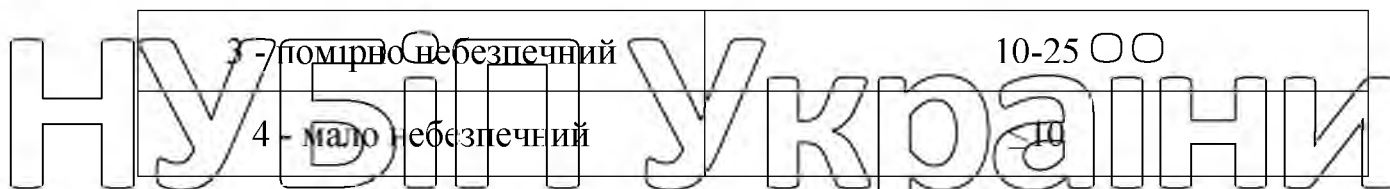
Рис. 3.2. Відхилення значень показників нітрифікаційної здатності від контролю

Використовуючи метод апроксимації з побудовою поліноміальної лінії тренду, на рис. 3.2 спостерігається зріст відхилення від контролю при збільшенні концентрації кадмію в ґрунті. Також можна спрогнозувати збільшення інгібіторної дії аж до від’ємних значень відхилення нітрифікаційної здатності ґрунту відносно контролю, процес описується функцією $y = -0,0091x^2 + 0,6541x - 0,6472$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,8402$. Проте, у концентраціях, що не перевищують 1000 мг/кг ґрунту кадмію не проявив інгібіторної дії, відхилення від контролю були із знаком «+» (рис. 3.2, табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Екотоксикологічна небезпечність хімічної речовини для біоценозу ґрунту

Клас небезпечності	Інгібіторна дія, ID ₅₀ , %
1 - вкрай небезпечний	51-100
2 - небезпечний	25-50



Проте, починаючи з концентрації кадмію у ґрунті 10 мг/кг спостерігалися процеси пригнічення. Тому за контроль-2 було прийнято концентрацію 10 мг/кг і встановлено концентрацію, яка призводила до пригнічення процесів нітрифікації на 50%. EC_{50} становить 9375 мг/кг; процес описується функцією $y = 16.45x - 16.333$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0.9998$ (рис.3.3).

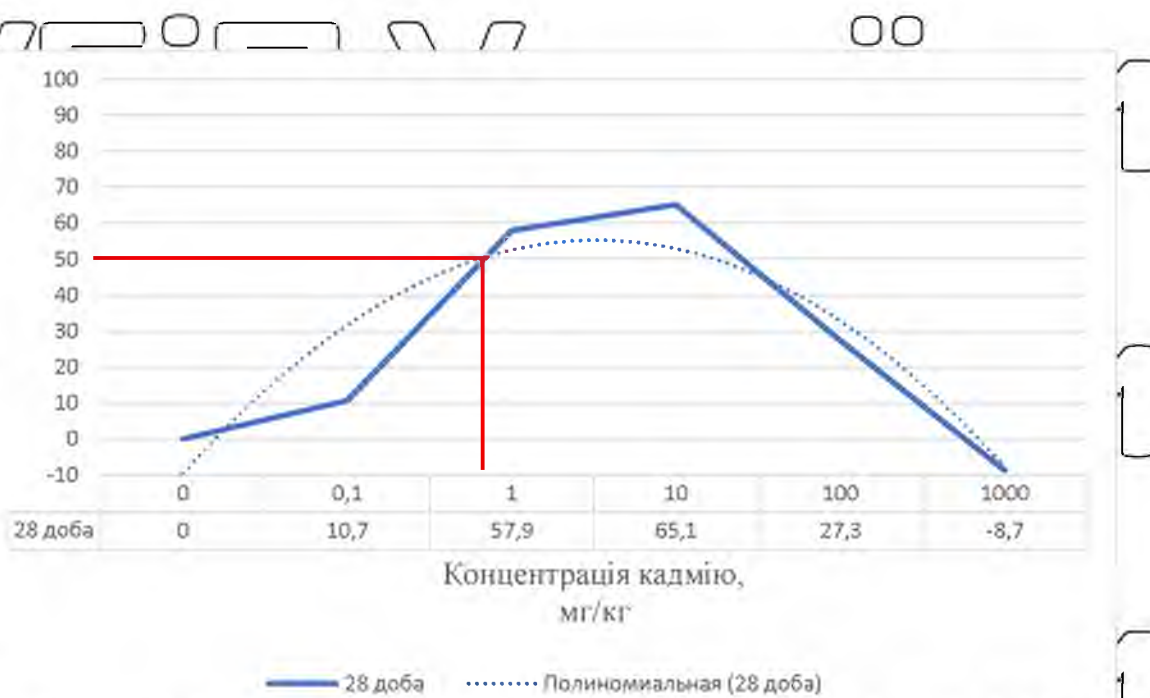


Рис. 3.3. Встановлення EC_{50} для кадмію за активністю N-мінералізації

Низькі концентрації кадмію не впливають на нітрифікаційні здатності ґрунту, пригнічення нітрифікації починаються з 10 мг/кг кадмію в ґрунті. Пригнічення процесів нітрифікації на 50%, тобто EC_{50} , відбудеться за концентрації кадмію в 9375 мг/кг, процес описується функцією $y = 16.45x - 16.333$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0.9998$.

ВИСНОВКИ

1. Коефіцієнт стійкості до забруднення кадмієм для типового чорнозему склав $k_t = 0,79$, а для опідзоленого чорнозему $k_t = 0,44$. Різні показники вони мають через різні фізико-хімічні властивості, такі як рівень рН, вміст гумусу, саме вони впливають на те, як ґрунт фіксує хімічні елементи в нерухомій формі, що зменшує його перехід далі. Чим ближче k_t до 1 тим більш стійкий ґрунт до забруднення хімічними елементами. З отриманих результатів чорнозем типовий є більш стійким, так як має більший показник k_t , рослини зростаючи на такому ґрунті будуть не забрудненими або ж з меншими концентраціями хімічних речовин чим ті, що зростуть на чорноземах опідзолених.

2. При дослідженні біопрепарату «Азотофіт» різних виробників із різними дозами діючої речовини, її концентраціями та вмістом кадмію як домішки, показники відношення між разовим надходженням та гранично допустимим не були перевищені. Вони склали для АТ «Ліфоса» – 0,00016, ТОВ «Компанія Баєта» – 0,00024, АТ «Livena S.A.» – 0,00010, жоден показник не перевищує 10, що вказує на безпечність застосування Азотофіту на ґрунт.

3. Низькі концентрації кадмію не впливають на нітрифікаційні здатності ґрунту, пригнічення нітрифікації починаються з 10 мг/кг кадмію в ґрунті. Пригнічення процесів нітрифікації на 50%, тобто EC_{50} , відбудеться за концентрації кадмію в 9375 мг/кг, процес описується функцією $y = 16.45x - 16.333$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0.9998$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах [Электронный ресурс] / А. П. Виноградов // АН СССР. – 1957. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38530288>.

2. Фурличко О. І., Славов В. П., Войцицький А. П. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище: навч. посіб. Київ: Основа, 2008. 360 с.

3. Рідей Н. М., Строкаль В. П., Рибалко Ю. В. Екологічна оцінка агробіоценозів: теорія, методика, практика. Херсон: Видавництво Олді – плюс, 2011. 258 с.

4. Шредер Г., Ніколаєвський А., Рибаченко В., Опейда Й. Швидкі аналітичні тести в хімічних дослідженнях доквілля: навч. посіб. Донецьк: ТОВ “ЮгоВосток, ЛТД”, 2003. 148 с

5. Crout M. J., Andy M. Tye., Zhang Hao at all. Kinetics of metal fixation in soils. Environ. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, Vol. 25, No. 3, pp. 659–663.

6. Снітинський В. В., Хірівський П. Р., Гнатів П. С. та ін. Екотоксикологія: навч. посіб. Херсон: Олді-плюс, 2011. 330 с.

7. Хижняк С. В. Функціонування клітин при кадмієвій інтоксикації [Електронний ресурс] / С. В. Хижняк // Соврем. проблемы токсикол.. – 2009. – Режим доступу до ресурсу:

http://www.medved.kiev.ua/web_journals/arhiv/toxicology/2009/1_2009/str54.pdf.

8. Основні шляхи забруднення агроєкосистем кадмієм та його вплив на організм тварин / Н. І. Плодиста, Р. С. Осередчук // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького. - 2010. - Т. 12, № 3(4).

9. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води [Електронний ресурс] / А. К. Запольський // Вища школа. – 2005. – Режим доступу до ресурсу: <https://core.ac.uk/download/pdf/16423922.pdf>.

10. Кабата-Пендіас А., Пендіас Х. Микроелементи в почвах и растениях. Москва: Мир, 1989. 439 с.

11. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. Trace Elements From Soil to Human. Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. 561 p.

12. Назаренко І. І., Польчина С. М., Дмитрук Ю. М., Смага І. С. Грунтознавство з основами геології: підручник. Чернівці: Книги – XXI, 2006. 504 с.

13. Кучерявий В.П. Екологія. — Львів: Світ, 2000. — 500 с.

14. Форми знаходження та міграції кадмію в ґрунтах та ґрунтових розчинах техногенно забруднених територій на прикладі Побузького феронікелевого комбінату [Електронний ресурс] / [О. В. Яковенко, І. В. Курасва, В. Ф. Філатов та ін.] // УкрНДМІ НАН України. 2011. – Режим доступу до ресурсу: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/99712/40-Yakovenko.pdf?sequence=1>.

15. Дидів А. І. Агроекологічні аспекти нагромадження йонів кадмію і свинцю у *Brassica oleracea* var. *Capitata* L. та *Beta vulgaris* L. в умовах західного лісостепу : дис. д-ра с.-г. наук : 3.00.16. Львів, 2019. 263 с.

16. Крисаченко В.С. Людина і біосфера: основи екологічної антропології. — К.: Заповіт, 1998. — 688 с.

17. Козьякова, Н. О. Балансова оцінка імпактного забруднення кадмієм екосистем та екотоксикологічні критерії якості довкілля / Н.О. Козьякова, В.М. Кавецький // Соврем. проблемы токсикол. – 2005. вып. - №1. - С.36-41.

18. Faber A., Niezgodna J., Contamination of soils and plants in a vicinity of the zinc and lead smelter, Roczn. Glebozn., 33, 93, 1982.

19. Furr A, Stoewsand G. S., Bache C. A., Disk D. L., Study of guinea pigs fed swiss chard grown on municipal sludge-amended soil, Arch. Environ. Health, 3/4, 87, 1976.

20. Farrah H., Pickering W. F., The sorption of mercury species by clay minerals, Water Air Soil Pollut., 9, 23, 1978.

21. Семенов Д.О. Рухомість кадмію в ґрунтах Лівобережного Лісостепу та Степу України та його транслокація до злакових культур і соняшнику : Автореф. дис. ... канд. с.-г. наук. – Харків, 2009.

22. Чорний С.Г. Оцінка якості ґрунтів: навчальний посібник / С.Г.Чорний. – Миколаїв : МНАУ, 2018. – 233 с.

23. Мислива Т. М., Надточій П. П., Герасимчук Л. О. Ведення сільськогосподарського виробництва у приватному секторі в умовах посиленого антропогенного впливу на навколишнє середовище / за ред. Т. М. Мисливої. Житомир, 2011. 52 с

24. Биндик Т. Ю., Мурза І. Ф. Міграційні здібності важких металів при поліелементному складі забруднювачів. Агрохімія і ґрунтознавство. Спец. вип. до V з'їзду УТГА. ч. 4. Київ, 1998. С. 181-185.

25. Пати́ка В. П., Макаренко Н. А., Моклячук Л. І. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів: монографія Київ: Основа, 2005. 300 с.

26. Мислива Т. М., Надточій П. П., Герасимчук Л. О. Ведення сільськогосподарського виробництва у приватному секторі в умовах посиленого антропогенного впливу на навколишнє середовище / за ред. Т. М. Мисливої. Житомир, 2011. 52 с.

27. Пашенко Я. В., Фатєєв А. І. Деякі аспекти діагностики забрудненості ґрунтів важкими металами. Агрохімія і ґрунтознавство. Спец. вип. до VI з'їзду УТГА. 2002. Ч. 3. С. 113-115.

28. Пати́ка В. П., Омелянець Т. Г., Гриник І. В., Петриненко В. Ф. Екологія мікроорганізмів: навч. посіб. Київ: Основа, 2007. 192 с.

29. Самохвалова В. Л., Фатєєв А. І., Зуза С. Т., Зуза В. О. Спосіб ремедіації ґрунту техногенно забрудненого важкими металами. Агрохімія та ґрунтознавство. 2013. Вип. 80. С.101–110.

30. Фатєєв А. І., Самохвалова В. Л., Мірошніченко М. М. Надходження важких металів до рослин та ефективність добрив на техногенно забруднених ґрунтах. Вісник аграрної науки. 1999. №2. С. 61–65.

31. Broos K., Martens J., Smolders E. Toxicity of heavy metals in soil assessed with various soil microbial and plant growth assays. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2005. № 3. P. 634–640.

32. Мусієнко М. М. Екологія рослин: підручник. Київ: Либідь, 2006. 432 с.

с.

33. Гуральчук Ж. З. Фітотоксичність важких металів та стійкість рослин до їх дії. Київ: Логос, 2006. 208 с.

34. Woolson E. A., Axley J. H., Kearney P. C., The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils, II. Effects of time and phosphorus, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 254, 1973.

35. Huff L. C., Migration of lead during oxidation and weathering of lead deposits, in: *Lead in the Environment*, hovering T. G, Ed, Geol. Survey Prof. Pap, 937, 21, 1976.

36. Karon B., Vanadium content of cultivated plants, *Z Prob Post Nauk Roln* 179, 361, 1976.

37. Jones J. B., Plant tissue analysis for micronutrients, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L, Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 319

38. Czarnowska K., Jopkiewicz K., Heavy metals in earth-worms as an index of soil contamination, *Pol. J. Soil Sci.*, 11, 57, 1978.

39. Reilly A., Reilly C., Copper-induced chlorosis in *Becium homblei* (De Wild.) Duvig. et Plancke, *Plant Soil*, 38, 671, 1973.

40. Cumakoy A., Neuberg J., Bilanz der Spurenelemente in der Pflanzenproduktion der Tschechoslowakei, *Phosphorsaure*, 28, 198, 1970

41. Леськів Г. З. Агропромисловий комплекс та його екологічні проблеми [Електронний ресурс] / Г. З. Леськів, О. М. Стаднічук, Н. В. Більо // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З.Гжицького. – 2010. – Режим доступу до ресурсу: <https://core.ac.uk/download/pdf/145704307.pdf>.

42. Michalska M. In fluence of lead and cadmium on growth, heavy metal uptake, and nutrient concentration of three lettuce cultivars grown in hydroponic culture. *Communic. in Soil Sc. Plant Analysis*, 2001; Vol. 30, № 3 (4).

43. Колосова І. І. Кадмій – загроза для живих організмів (огляд літератури) [Електронний ресурс] / І. І. Колосова, К. М. Руденко, В. Ф. Шаторна // *Perspectives of world science and education. Abstracts of the 5th International scientific and practical conference.* – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <http://repo.dma.dp.ua/5673/>.

44. Функціонально-екологічні особливості мікроміцетів у техногенних едафотоплах Криворіжжя: автореф. дис. ... канд. біол. наук 03.00.16 / О. М. Коріновська, Чернів. нац. ун-т ім. Ю. Федьковича. – Чернівці, 2015. – 22 с. – укр.

45. Кушкевич І. Вплив важких металів на клітини мікроорганізмів / І.Кушкевич, С. Гнатуш, С. Гудзь // *Вісник Львівського університету. Сер.: Біологічна* – 2007. – Вип.45. – С. 3-28.

46. Сердюкова А.Ф., Барабанщиков Д.А. Последствия загрязнения почвы тяжелыми металлами // *Молодой ученый.* – 2017. – №51. – С.131-135.

47. Singleton I. Fungal interaction with metals and radionuclides for environmental bioremediation / I.Singleton, J.M.Tobin, J.C.Frankland J.C [et al] // *Fungi and Environmental change.* – London: Cambridge Univ. Press, 1996. – P. 282-298.

48. Gadd G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation / G.M.Gadd // *Mycol. Res.* – 2007. – № 111. – P. 3-48.

49. Функціонування мікробних ценозів ґрунту в умовах антропогенного навантаження / [Андріюк К.І., Іутицька Г.О., Антипчук А.Ф. та ін.]. – К.: Обереги, 2001. – 233 с.

50. Smejkalova M. Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms / M.Smejkalova, O.Mikanova, P.Boruvka // *Plant. Soil. Environ.* – 2003. – Vol. 49. – P. 321-326.

51. Макарчук З.В. Мікрофлора забруднених важкими металами ґрунтів, їх індикація та шляхи оздоровлення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук : спец. 03.00.07 — Мікробіологія / З.В.Макарчук. — Київ, 2000. — 18 с.

52. Coleman D.C. Fundamentals of soil ecology/ Coleman D.C., Crossley D.A, Hendrix P.F. — Amsterdam: Elsevier Academic, 2004. — 250 p

53. Функціонально-екологічні особливості мікромцетів у техногенних едафотопах Криворіжжя : автореф. дис. ... канд. біол. наук : 03.00.16 / О. М. Коріновська; Чернів. нац. ун-т ім. Ю. Федьковича. - Чернівці, 2015. - 22 с. - укр.

54. Біологічні препарати в захисті рослин / Г. Ткаленко // Спецвипуск ж. Пропозиція. Сучасні агротехнології із застосування біопрепаратів та регуляторів росту / — 2015. — С. 2-15

55. Клименко М. О. Моніторинг довкілля: підручник / М. О. Клименко, А. М. Прищепа, Н. М. Вознюк. — К.: Видавничий центр «Академія», 2006. — 360 с.

56. Біологічні дослідження — 2014: Збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. — Житомир: Видво ЖДУ ім. І.Франка, 2014. — С.446-448.

57. Макаренко Н.А. Навчально-методичні рекомендації з проведення лабораторних робіт з дисципліни Екологічний контроль і безпека за напрямом підготовки 101_ екологія, другий рівень освіти (магістерський) - К.: НУБіП України. — 2021 р. — 50 с.

58. Макаренко Н.А. Навчально-методичні рекомендації з проведення практичних робіт з дисципліни Екологічна токсикологія за напрямом підготовки 101_ екологія, перший рівень освіти (бакалаврський) - К.: НУБіП України. — 2020 р. — 95 с.

59. Екологічна токсикологія / В. М. Шумейко, І. В. Глуховський, В. М. Овруцький та ін. - К.: Столиця, 1998. - 204 с.