

НУБІП України

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

НУБІП України

06.04 – КМР. 1193 «С». 2022.09.14. 003 ПЗ

КРУТОВА ХРИСТИНА СТАНІСЛАВІВНА

НУБІП України

2022

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ
Факультет захисту рослин, біотехнологій та екології

УДК 502.175:632.95

ПОГОДЖЕНО ДОПУСКАЄТЬСЯ ДО ЗАХИСТУ
Декан факультету Завідувач кафедри
захисту рослин, біотехнологій та екології екології агроферми та екологічного контролю

_____ Коломієць Ю.В.
(підпис)

_____ Наумовська О.І.
(підпис)

“ ” 2022 р. “ ” 2022 р.
МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему « Оцінка небезпечності агрохімікатів за вмістом фтору (F) »

Спеціальність 101
Екологія

_____ (код і назва)
Освітня програма Екологічний контроль та
аудит

_____ (назва)
Орієнтація освітньої програми освітньо-
професійна

_____ (освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Керівник бакалаврської роботи
к. с.-г. наук, доцент Бондарь В. І.
_____ (підпис) (ПІБ)
(науковий ступінь вчене звання)

Виконала

_____ (підпис)

Крутова Х. С.
(ПІБ студента)

КНІВ – 2022

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 60 с., рис. – 7, табл. – 13, джерел літератури – 50, на тему дипломної роботи були написані тези на VII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Екологія – філософія існування людства» та на II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Екологія – виклики сучасності».

Об'єкт дослідження – фтор, його вміст в компонентах довкілля та агрохімікатах.

Предмет дослідження – вплив Фтору на біотести, надходження фтору із агрохімікатів у компоненти НПС, оцінка небезпечності агрохімікатів за вмістом Фтору.

Мета дослідження - вивчити фізико-хімічні властивості фтору (F), його поширення у природі, вплив на живі організми внаслідок застосування агрохімікатів в залежності від концентрації та методами біотестування.

Актуальність дослідження – фтор є життєво важливим хімічним елементом, тому є необхідність контролювати його вплив на живі організми.

Велике значення мають екотоксикологічні дослідження, а насамперед його поведінка у ґрунтах.

НУБІП України

ВСТУП

ЗМІСТ

6

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 8

1.1 Історія відкриття Фтору 8

1.2 Фізико-хімічні характеристики Фтору 9

1.3 Поширення Фтору у довкіллі (вміст у ґрунтах, природних водах, повітрі, розподіл в рослинах, міграція тощо) 11

1.4 Вплив Фтору і його сполук на живі організми 17

1.5 Джерела надходження Фтору у компоненти НПС, в т.ч. внаслідок застосування агрохімікатів (мінеральних добрив) 22

РОЗДІЛ 2. Методи експериментальних досліджень 28

2.1 Загальні принципи екологічного нормування впливу Фтору на екосистему за використання біотестів 28

2.2 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на процеси проростання вищих рослин 33

2.3 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на проростання насіння салату (*Lactuca sativa* L.) 36

2.4 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на схожість насіння 37

2.5 Метод визначення токсичності Фтору за гальмівною дією на ріст коренів 41

2.6 Метод визначення небезпечності Фтору за показниками нітрифікаційної активності ґрунту 44

Розділ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ 49

3.1. За впливом на забруднення ґрунту 49

3.2. Оцінка надходження фтору з агрохімікатом суперфосфат за впливом на забруднення природних вод внаслідок горизонтальної міграції токсикантів...... 52

3.3. Визначення токсичності фтору за впливом на проростання насіння кресс-салату (*Lactuca sativa* L.)..... 56

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ..... 64

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

ВСТУП

Фтор є найбільш активним елементом групи галогенів і характеризується високим окислювальним потенціалом, електропровідністю,

енергією зв'язку з іншими елементами. Фтор – життєвоважливий

мікроелемент, що міститься в багатьох продуктах харчування та питній воді.

Для організму людини небезпечними є як його дефіцит, так і його надлишок.

В навколишньому середовищі, зокрема у ґрунтах поширення фтору

дуже по'язано з ендемічними захворюваннями, оскільки як його недостача, так

і надлишок можуть негативно впливати на здоров'я людини. Тому

біогеохімічні та екотоксикологічні дослідження фтору, насамперед оцінка

його поведінки і ґрунтах – акумуляція та міграція, мають велике теоретичне і

практичне значення. Це питання вивчали такі науковці як В. І. Вернадський,

В. М. Гольдшміт, Ф. В. Кларк, Е. Я. Жовинський.

Мета роботи: вивчити фізико-хімічні властивості фтору (F), його поширення у природі, вплив на живі організми внаслідок застосування агрохімікатів в залежності від концентрації та методами біотестування.

Предмет дослідження – вплив Фтору на біотести, надходження фтору із агрохімікатів у компоненти НПС, оцінка небезпечності агрохімікатів за вмістом Фтору.

Об'єкт дослідження – фтор, його вміст в компонентах довкілля та агрохімікатах.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні завдання:

1. Провести аналіз джерел надходження Фтору в компоненти навколишнього природного середовища, в тому числі внаслідок застосування агрохімікатів (мінеральних добрив)

2. Визначити токсичність Фтору за реакцією біотестів, встановити вплив різних концентрацій Фтору на біологічні системи.

3. Здійснити екотоксикологічну оцінку агрохімікатів за вмістом Фтору, розрахувавши рівень надходження Фтору з агрохімікатами у ґрунт та у поверхневі води при вирощуванні с/г культур та встановити можливий ступінь його забруднення.

4. Сформулювати висновки та рекомендації

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Історія відкриття Фтору

Історія відкриття фтору пов'язана з мінералом флюоритом (плавиковий шпат). Склад цього мінералу, як зараз відомо, відповідає формулі CaF_2 , він є першою фторовмісною речовиною, яку почала використовувати людина. У давні часи було помічено, якщо флюорит додати при виплавці металу до руди, то температура плавлення руди і шлаків знижується, значно полегшуючи проведення процесу[46].

Перша згадка про фтор відноситься до V століття. Шведський хімік К. Шеєле у 1771 році обробивши флюорит сірчаною (сульфатною) кислотою, приготував кислоту, яку він назвав «плавиковою». Французький вчений А. Лавуазьє припустив, що до складу цієї кислоти входить новий хімічний елемент, який він запропонував назвати «флуорем», але виділити новий елемент він не зміг[47].

У 1779 р. кислоту одержали в металевій посудині. Через 30 років це стало можливим і без води. У 1810 році фізик Ампер висунув ідею, що кислота повинна містити ще один елемент. Це і позначило фтор, як хімічний компонент.

За новим елементом закріпилася назва «флюор», відображене й у його латинській назві. Але тривалі спроби виділити цей елемент у вільному вигляді успіху не мали. Багато вчених, які намагалися отримати його у вільному вигляді, загинули при проведенні таких дослідів або стали інвалідами. Ймовірно, під враженням усіх цих невдач у 1816 році для нового елемента було запропонована схожа за звучанням, але зовсім інша за змістом назва – фтор (від грец. *Phthoros* – руйнування, загибель). Ця назва елемента прийнята тільки в російській номенклатурі, французи та німці продовжують називати фтор – fluor, англійці – fluorine. Вирішити проблему виділення фтору вдалося лише у 1886 році А. Муссану, який отримав незначну кількість вільного фтору електролізом HF [48].

Спроби одержання чистої речовини не мали успіху. Вчені з різних країн проводили безкінечні досліди. Але, як відомо, фтор – токсична речовина, тому результати часто ставали трагічними. Одержати його намагалися із фторидів срібла та свинцю. Тоді вчені отруїлися виділеними газами.

1.2 Фізико-хімічні характеристики Фтору

Фтор – газ світло-зеленого кольору з дуже неприємним різким запахом і дуже отруйний ($\rho=1,11 \text{ г/см}^3$). Температура кипіння $-188,14^\circ\text{C}$, температура плавлення $-219,62^\circ\text{C}$. У твердому стані утворює дві модифікації: α -форму, яка існує від температури плавлення до $-227,60^\circ\text{C}$, і β -форму, стійку при температурах, нижчих за $-227,60^\circ\text{C}$. Молекула фтору складається з двох атомів (F_2); при 1000°C 50 % молекул дисоціює, енергія дисоціації близько $155 \pm 4 \text{ кДж/моль}$. Фтор погано розчинний у рідкому фтористому водні. Фтор не може бути розчинений у воді через те, що він взаємодіє з нею [40].

Наявність лише одного неспареного електрона на останньому енергетичному рівні атома зумовлює деяку схожість фтору до водню. Фтор у своїх сполуках є одновалентним та утворює двоатомну молекулу простої речовини [50].

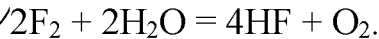
Хімічна активність фтору є дуже високою, вона зумовлена декількома причинами.

По-перше, для фтору характерна значна міцність зв'язків, які він утворює з іншими елементами. Це спричинено великою електронегативністю фтору та малим розміром його атома, що забезпечує значний внесок іонної частки в утворені ним ковалентні зв'язки.

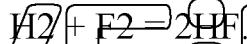
По-друге, через малу міцність зв'язку в молекулах F_2 реакції за участю фтору відбуваються з малою енергією активації, що зумовлює високу швидкість процесів.

З усіх елементів з фтором не утворюють фторидів тільки три легких інертних газів – гелій, неон та аргон. У всіх сполуках фтор має тільки одну ступінь окислення – 1.

З багатьма простими та складними сполуками фтор реагує безпосередньо. Так, при контакті з водою фтор реагує з нею (часто кажуть, що «вода горить у фторі»):



Фтор реагує з вибухом під час простого контакту з воднем (H):



При цьому утворюється газ фтороводень HF, необмежено розчинний у воді з утворенням порівняно слабкої плавикової кислоти[34].

Фтор вступає у взаємодію з більшістю неметалів. Так, при реакції фтору з графітом утворюються сполуки загальної формули CF_x , реакції фтору з кремнієм (Si) – фторид SiF_4 , з бором – трифторид BF_3 . При взаємодії фтору з сіркою (S) утворюються сполуки SF_6 та SF_4 тощо[34].

Відомо, що велика кількість сполук фтору з іншими галогенами, наприклад, BrF_3 , IF_7 , ClF_3 та інші при тому, що бром (Br) і йод (I) загоряються в атмосфері при звичайній температурі, а хлор (Cl) взаємодіє з фтором при нагріванні до 200 – 250 °C [40].

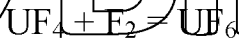
Не взаємодіють з фтором безпосередньо, окрім вищезгаданих інертних газів, також азот, кисень, вуглекислий та чадний газ.

При взаємодії фтору з вуглеводнями відбувається їх деструкція, в результаті чого відбувається отримання фторвуглеводнів різного складу.

При невеликому нагріванні (100-250°C) фтор взаємодіє зі сріблом (Ag), ванадієм (V), ренієм (Re) та осмієм (Os). З золотом (Au), титаном (Ti), ніобієм (Nb), хромом (Cr) та деякими іншими металами реакція за участю фтору

починає протікати при температурі вище 300-350°C. З тими металами, фториди яких нелеткі (алюміній (Al), залізо (Fe), мідь (Cu) та ін.), фтор з помітною швидкістю реагує при температурі вище 400-500°C [34].

Деякі вища фториди металів, наприклад, гексафторид урану UF_6 , одержують шляхом дії фтору або таким фторуючим агентом, як BgF_3 , на нижчі галогеніди, наприклад:



Варто зазначити, що плавиковій кислоті відповідають не тільки середні фториди типу NaF чи CaF_2 , а також кислі фториди – гідрофториди типу $NaHF_2$ та KHF_2 [8].

Синтезовано чималу кількість різних фторорганічних сполук, в тому числі тефлон, який є полімером тетрафторетилену [49].

1.3 Поширення Фтору у довкіллі (вміст у ґрунтах, природних водах, повітрі, розподіл в рослинах, міграція тощо)

Фтор є дуже поширеним елементом на земній поверхні та охоплює літосферу, гідросферу, атмосферу та біосферу.

Природними джерелами фтору в атмосфері є вулкани, ґрунтовий пил, краплі морської води, що вносяться в атмосферу вітрами. В атмосфері сполуки фтору присутні у вигляді газів та аерозолів (газоподібні фториди, як правило, переважають), а також у складі рідких опадів (розчинений фтор).

Фтор є типовим літофільним елементом у земних умовах. Його найбільші концентрації (850-1000 мг/кг) виявлені в середніх та кислих крем'янистих магматичних породах. Встановлено, що у поверхневих відкладах фтор асоціюється з глинистими фракціями, і, ймовірно, тому найвищі його концентрації характерні для глинистих утворень.

Відомо небагато стабільних мінералів фтору; найбільш поширеними є топаз $Al_2(F, OH)_2SiO_4$ та флюорит CaF_2 . Вільний фтор іноді може зустрічатися

у гірських породах у вигляді газових пухирців. З'єднання фтору є також важливою складовою магматичних газів та вулканічних ексталацій.

Даний елемент має здатність заміщати гідроксильні групи в мінералах.

Ці реакції призводять до утворення фторапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, який є найпоширенішим мінералом фтору, також сприяють збільшенню вмісту фтору в амфіболах, слюдистих мінералах тощо. Тісний зв'язок фтору з фосфатами спостерігається як у первинних, так і у вторинних мінералах.

При вивітрюванні гірських порід фтор зв'язується з крем'янистими мінералами, що сприяє його накопиченню у залишковому матеріалі. У природних умовах фторапатит та флюорит розчиняються повільно, а криоліт Na_3AlF_6 та близькі до нього мінерали є легкокорозивні. Рухомий фтор активно сорбується глинами та фосфоритами [24, 25].

У природних умовах фтор малорухливий і накопичується у верхніх горизонтах ґрунтів, особливо кислих. Висока розчинність фтору в кислих ґрунтах обумовлена присутністю легкокорозивних флюоридів, наприклад, NaF , KF , NH_4F , тоді як AlF_3 відомий своєю низькою розчинністю. Таким чином, збільшується вміст фтору з глибиною визначається величиною рН середовища. Проте встановлено, що збагаченість ґрунтів глинистими частинками зазвичай надає найбільший вплив на розподіл фтору в ґрунтового профілі.

Знижена міграція фтору у вапняних ґрунтах обумовлена утворенням слабкорозчинних CaF_2 та комплексів фтору із залізом, алюмінієм та кремнієм. З іншої сторони, присутність у содових ґрунтах здатного до активного обміну натрію збільшувала розчинність фтору [19, 36].

Вміст фтору в ґрунтах визначається його концентрацією в материнських породах, а щодо особливостей його розподілу у ґрунтового профілі, то вони залежать від ґрунтоутворюючих процесів, з яких найбільш важливе значення мають інтенсивність вивітрювання та вміст глинистих

частинок [37, 38]. Очевидно, фтор виноситься з верхніх горизонтів більшості ґрунтів, що частково свідчить про його інертність до органічної речовини. Наприклад, концентрації фтору в органічній речовині верхніх горизонтів ґрунтів були дуже низькими і становили 0,03-0,12 мг/кг [21, 22].

Разом з фосфорними добривами у ґрунт надходять токсичні елементи, які під впливом комплексу факторів беруть участь у іонообмінних реакціях. Вони утворюють органомінеральні сполуки, але їх рухомість, міграційна здатність, розчинність та біодоступність зростає, що говорить про їхню підвищену токсикологічну небезпечність [18, 17].

Таблиця 1.1 Зведені показники агроекологічної оцінки застосування фосфорних добрив щодо їх впливу на ґрунт та водні об'єкти (Лактіонов М. І.)

Елемент	G, мг/га	A, мг/га	Tк	Cст, мг/л	P, мг/л	C, мкг/л
Суперфосфат простий						
Cu	3120	88800	>100	9,36	824	31,2
Ni	2650	4080	>100	7,95	591	26,5
Pb	2900	8520	>100	8,7	478	29,0
Cd	25	1590	>100	0,25	325	0,83
Zn	1230	10080	>100	12,3	301	41,0
Суперфосфат подвійний						
Zn	100	10080	>100	1	104	3,3
Cu	1830	88800	>100	5,49	563	18,3
Ni	1290	4080	>100	3,87	379	12,9
Pb	2170	8520	>100	6,51	514	21,7
Cd	25	1590	>100	0,25	259	0,83

Фосфорні добрива, зазвичай, мало впливають на зміну кислотно-основних властивостей ґрунтів – вони здатні спричиняти лише слабе підкислення (суперфосфати), або трохи знижувати кислотність ґрунту

(преципітат, маргенівський шлам, знефторений фосфат, фосфоритне борошно)[28, 23].

Несприятлива дія добрив зазвичай призводить до таких наслідків:

1. погіршення балансу і колообігу елементів живлення та органічних речовин, агрохімічних показників родючості ґрунту;
2. порушення технологій застосування мінеральних добрив може знижувати врожай сільськогосподарських культур та якість продукції;
3. вимивання елементів живлення з ґрунту та поверхневе змивання ґрунту і добрив може спричинити евтрофікацію водних об'єктів із супровідними негативними наслідками;
4. потрапляння добрив і їх сполук в атмосферу негативно впливає на здоров'я людини і тварин;
5. порушення оптимального мінерального живлення рослин призводить до різних захворювань та шкодить фітосанітарному стану ґрунту та посівів.

Фтор виявляється в поверхневих, ґрунтових, морських і метеорних водах. У річкові води Фтор надходить із порід і ґрунтів внаслідок руйнування фторвмісних мінералів, з ґрунтовими водами та під час змивання поверхневим стоком. У природних водах Фтор знаходиться у вигляді фторид-іона F^- та комплексних іонів $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_4]^-$, $[FeF_5]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$, $[TiF_6]^{2-}$ тощо.

Міграційна здатність фтору в природних умовах залежить від вмісту в них іонів кальцію, які утворюють з іонами фтору малорозчинні сполуки.

Фтор є стійким компонентом поверхневих вод. Протягом року коливання концентрації фтору у річкових водах є незначним (не більше ніж у 2 рази). У річки фтор надходить зазвичай з ґрунтовими водами; його концентрація у паводковий період завжди менша, ніж у меженний, через те, що зменшується частка ґрунтового живлення. Часте споживання води з

понаднормовою кількістю фтору призводить до розвитку ендемічного флюорозу, гіпоплазії зубної емалі та інших хвороб.

У природних умовах фтор малодоступний рослин. У той же час, заданими Холла [49], в деяких тропічних ґрунтах можуть бути присутніми його органічні сполуки (однофтористі), які доступні для рослин і високотоксичні для тварин. Однак їхнє походження ще не цілком зрозуміле; мабуть, вони синтезуються деякими мікроорганізмами.

Доступність фтору для рослин зазвичай не залежить від його загального змісту чи кількості розчинних форм. Проте в окремих випадках відзначається пряма залежність між вмістом цього елемента в рослинах та його розподілом у ґрунтах [49, 18].

Розчинні форми фтору поглинаються з ґрунту корінням рослин пасивно і, мабуть, легко переносяться в рослинних тканинах. Це підтверджується даними про вилучення фтору рослинами на полях, зрошуваних F-містять водами [9, 10].

В наш час фтор вважається найбільш небезпечним та найбільш фітотоксичним мікрополлютантом серед інших забруднюючих повітря речовин. Фітотоксичність атмосферного фтору визначається екологічними та біологічними чинниками, а також фізико-хімічними властивостями самого забруднювача [13, 19].

Дані про фітотоксичність фтору при його поглинанні корінням відсутні. В той же час встановлено, що повітряний фтор, особливо у вигляді фтористоводневої кислоти, дуже токсичний для рослин. Найбільший вплив фтору на метаболізм рослин проявляється у наступних реакціях.

1. зниження темпів поглинання кисню;
2. розлад респіраторної діяльності;
3. зниження асиміляції (поживних речовин);

4. зменшення вмісту хлорофілу;

5. пригнічення синтезу крохмалю;

6. пригнічення функції пірофосфатази;

7. зміна метаболізму клітинних органел;

8. ушкодження клітинних мембран;

9. руйнування ДНК та РНК;

10. синтез фторацетату - найбільш токсичної сполуки фтору.

Найбільш вираженими реакціями рослин на вплив фтору є пошкодження листя (хлоротичне та некротичне), а також пошкодження плодів. Ці симптоми, так само як підвищена чутливість заражених фтором рослин до мікробіологічних хворобам, які не є специфічними тільки для фтору, а можуть бути наслідком впливу та інших агентів[49].

Рослини мають дивовижну здатність переносити несприятливий вплив забруднення фтором, причому це стосується пошкодження листя. Зазвичай до стійких рослин відносять спаржу, квасолу, капусту, морква та вербу, тоді як до чутливих видів належать ячмінь, кукурудза, гладіолус, абрикос, сосна, модрина. Однак між сортами та генотипами деяких видів відзначається широке розмаїття у відгуку накопичення фтору в тканинах. Реакція рослин на вплив фтору сильно залежить також від деяких біологічних та природних факторів. Грунтуючись на даних Вайнштейна [49], можна стверджувати, що чутливі до впливу фтору рослини ушкоджуються при вмісті його в листі від 20 до 150 мг/кг сухої маси, менш чутливі рослини можуть, ймовірно, переносити до 200 мг F на 1 кг, а дуже стійкі не відчують негативних впливів при вмісті не більше 500 мг/кг.

Дані про позитивний вплив фтору на рослини – відсутній, проте його шкідливість при підвищених концентраціях для рослинних організмів доведена. Елемент негативно впливає на активність таких ферментів як

еколоази та фосфатаз, порушуючи дихальні процеси. Фтор деструктивно діє на хлорофіл та сповільнює асиміляцію CO_2 , знижуючи своїм впливом доступність фосфору, негативно діє на ріст рослин [35].

1.4 Вплив Фтору і його сполук на живі організми

Фтор є мікроелементом, який необхідний для нормальної життєдіяльності людини. Добова доза для дорослої людини складає близько 4 мг, при тому 20-25% надходить з їжею, а інше – у вигляді розчинних фторидів з питною водою або у вигляді розсіяних сполук в атмосфері [17].

Перше місце за вмістом фтору, якщо розглядати тверді тканини займають зубний цемент, потім кісткова тканина, дентин та емаль. Так у людини і тварин фтор разом з кальцієм та фосфором утворює і зміцнює кістковий скелет та зубну емаль, забезпечує нормальне зростання волосся та нігтів, зміцнює імунітет, сприяє виведенню солей важких металів та радіонуклідів, що попереджає розвиток остеопорозу.

Дослідження впливу добового надходження фтору в організм людини є важливою проблемою та викликає цікавість у багатьох науковців. Велику увагу закордонних авторів наукових праць зосереджено на впливі фтору на здоров'я дітей як найбільш уразливої групи, при вивченні формування карієсу та флюорозу.

Фтор бере участь у початкових стадіях твердих мінералізації тканин. У той же час жодних порушень цього процесу у експериментальних тварин, які містилися на дефіцитному фторі раціоні протягом декількох поколінь підряд, виявити не вдалося, як і добитися зниження його концентрації в кістках нижче рівня, необхідного, за теоретичними розрахунками, для початку процесу мінералізації. (0.01 – 0.1 мкмоль/л). Фтор має високу спорідненість до білка емалевого матриксу і, будучи включеним в емаль зубного зародка до її мінералізації, може сприяти утворенню центрів кристалізації апатиту.

Високі концентрації фтору є токсичними для організму. Симптоми, що виявляються при всмоктуванні надлишку фтору, численні: флюороз, зміни слизової оболонки шлунку, зниження концентраційної спроможності нирок.

Першими ознаками отруєння фторидом є нудота, блювання, біль у животі.

Якщо прийнято доза менше 5 мг/кг маси тіла, як протиотруту використовують кальцій – молоко або вапняну воду. Якщо доза перевищує цю величину, потрібна госпіталізація.

Токсична дія фторидів набагато частіше зустрічається при тривалому хронічному впливі на організм людини[39]. При надмірному вмісті фторидів розвивається хронічна фториста інтоксикація - флюороз. У осіб, які проживають біля заводу більше 5 років, але ніколи не працюють на ньому, відзначається високий рівень утримання фтору у волоссі та нігтях, високий рівень флюорозу.

Флюороз відноситься до полісистемного захворювання, при якому спостерігаються патологічні зміни у багатьох органах та системах. При флюорозі уражаються печінка, нирки, зуби, нейроендокринна, серцево-судинна, кісткова системи.

Завдяки наявності мікроелементів питна вода може бути не просто придатною для пиття, але й корисною. При певному мікроелементному складі питні води можуть використовуватись у профілактичних та лікувальних цілях.

Нестача або надлишок мікроелементів у природних водах викликає появу у людей та тварин місцевих захворювань, які називаються ендеміями. Фтор - один із елементів, некондиційний вміст якого у водах призводить до розвитку ендемій, і характеризується вузьким інтервалом оптимального значення змісту.

Гео- та гідрохімія фтору (F) в об'єктах навколишнього середовища тісно пов'язана з екологічними і соціально-економічними проблемами. Важливість фтору для здоров'я людини спочатку була обґрунтована

стоматологічними дослідженнями. У минулому столітті була відкрита ролі фтору в зміцненні зубної емалі і профілактиці карієсу за рахунок пригнічують впливів фтористих сполук на ріст патогенної мікрофлори в роті. Проте наразі визнано, що фтор виконує багато найважливіших функцій в людському організмі:

- регулює обмін речовин;
- грає важливу роль в процесі формування всього кісткового скелета

ще при внутрішньоутробному розвитку;

- у разі перелому або тріщини кістки — прискорює зрощення її тканин;
- у сполученні з кальцієм і фосфором утворює основу зубної емалі;
- позитивно впливає на кровоносну систему;

- підвищує імунітет;
- сприяє виведенню важких металів, радіонуклідів та інших небезпечних речовин для організму.

- бореться з остеопорозом;
- поліпшує ріст нігтів та волосся;
- активує багато ферментних систем в організмі;
- покращує всмоктування в кишечнику кальцію;

- попереджає появу карієсу.

Токсичний вплив на людину – має високу реакційну здатність та проходить через захисні бар'єри організму. Руйнує зв'язки між білковими та мінеральними компонентами, що спричинює порушення у кістковій тканині, змінює імунологічну функцію організму.

Необхідною складовою у справі з'ясування біологічної ролі фтору є вивчення його вмісту в різних тканинах та органах. Розподіл фтору в організмі неоднорідний. Сироватка крові містить більше фтору ніж еритроцити.

У таблиці нижче наведено вміст фтору в різних тканинах людського організму за даними Р. Д. Габовича.

Проаналізувавши дані таблиці, можна зробити висновок, що найбільша кількість фтору міститься у твердих опорних тканинах, менше у волоссі, нігтях, тобто у тканинах з малоінтенсивним метаболізмом, порівняно стійких і міцних. У внутрішніх органах, залозах, мозку, де процеси обміну інтенсивні, кількість фтору зменшується. Винятками є ендокринні залози. Найменша кількість фтору міститься у м'язах і мозковій тканині.

Таблиця 1.2 Вміст фтору у різних тканинах людського організму

Назва тканини	Вміст фтору (мг/кг) у людей віком		
	10 років	50 років	84 роки
Мозок	0.16	0.37	0.84
М'язи скелету	0.18	0.25	0.81
М'язи серця	-	-	-
Кров	0.13	0.26	0.38
Легені	0.41	0.7	1.08
Печінка	0.24	0.38	1.17
Нирка	0.41	0.68	0.54
Селезінка	0.28	0.81	-
Щитовидна залоза	0.28	0.69	6.35
Підшлункова залоза	0.61	0.84	2.67
Шкіра	-	3.95	-
Волосся	-	52.8	72.3

Нігті	67.0	75.4	89.0
Кістки	310.0	450.0	882.0
Зуби	105.0	207.0	283.0

У 1916 році, молодий дантист з Колорадо – Фредерік С. Маккей зауважив, що плямистість та зміна кольору зубів у багатьох його пацієнтів є наслідком присутності якоїсь речовини у питній воді.

Пізніше у 1931 році хімік-аналітик Гаррі В. Чарчіль, виявив, що дуже висока концентрація іонів фтору у питній воді стало причиною флюорозу зубів. Наступні дослідження показали, що захисту від карієсу можна досягти тільки тоді, коли питна вода містить 2 мг фтору на літр, але при цьому розвиток флюорозу є великий.

За даними спеціалістів надлишок фтору впливає на щитовидну залозу та стає на заваді її реакції на тиреотропний та гіпофізарний гормон. Через це потрібно зважати на те, що вплив відносно великої кількості фтору, який поширюється і на гіпофіз, та дуже ускладнює загальну картину інтоксикації.

Отруєння фтором можливі у працюючих у хімічній промисловості, при синтезі фторвмісних сполук та виробництві фосфорних добрив. Фтор подразнює дихальні шляхи, спричиняє опіки шкіри. При гострому отруєнні виникають подразнення слизових оболонок гортані та бронхів, очей, слинотеча, носові кровотечі; у важких випадках – набряк легень, ураження центральної нервової системи та інших; при хронічному – кон'юнктивіт, бронхіт, пневмонія, пневмосклероз, флюороз. Характерно ураження шкіри типу екземи.

Фтор має дуже вузький діапазон фізіологічних доз. При вживанні води з вмістом фтору $1,5 \text{ мг/дм}^3$ в 20% випадків можуть спостерігатися легкі форми флюорозу, в той час як при користуванні водою з вмістом фтору $0,7 \text{ мг/дм}^3$

менше підвищується захворюваність карієсом. Зазначені обставини роблять проблему гігієнічного нормування фтору у воді дуже гострою [1].

Фтор повільно виводиться з організму, накопичується в кістковій та жировій тканинах і має дуже тривалий період напіввиведення. Хронічна дія проявляється в пошкодженні на рівні клітин і тканин аж до некрозу. Тоді патологічний процес може стати незворотнім [38].

1.5 Джерела надходження Фтору у компоненти ІПС, в т.ч. внаслідок застосування агрохімікатів (мінеральних добрив)

Володимир Вернадський, вивчаючи особливості колообігу фтору в біосфері, дійшов висновку, що фтор наявний в усіх компонентах біосфери і є яскравим прикладом розсіяного стану елементів. Учений уважав, що основне джерело фтору в біосфері – гірські породи. Крім того, деяка кількість фтору потрапляє в біосферу з термальними водами і вулканічними газами. Вміст фтору в ґрунтах визначений його концентрацією в материнських породах, що ж стосується особливостей його розподілу в ґрунтовому профілі, то всі вони залежать від ґрунтоутворних процесів, із яких найважливіше значення мають інтенсивність звітрювання і вміст глинистих часток.

Промисловими джерелами фтору є головні заводи з виплавлення алюмінію і виробництва фосфатних добрив. Сталеливарні, цегельні й скляні заводи, а також спалювання вугілля – додаткові джерела забруднення навколишнього середовища фтором [49].

Основними джерелами надходження фтору у компоненти навколишнього природного середовища ще до недавнього часу було внесення фторвмісних добрив та меліорантів [25].

З'єднання фтору, що надходять у ґрунт при техногенному забрудненні легкокорозійні, а отже, доступні для рослин. Значна частина цього фтору або фіксується компонентами ґрунтів (глинами, кальцієм, фосфором), або швидко вимивається з легких ґрунтів водою. Тим не менш, легкокорозійні фторвмісні

добрива (наприклад, фтороборат калію) або опади стічних вод можуть викликати більше інтенсивну біоаккумуляцію ґрунтового фтору [49].

Основними джерелами надходження фтору в агроландшафти ще до недавнього часу було внесення фторвмісних добрив та меліорантів[35]. Не зважаючи на різке зниження в останні десятиріччя об'ємів та темпів внесення мінеральних та органічних добрив, ступінь забруднення чорноземів півдня України залишається високою, що зумовлено наслідками попередньої багаторічної хімічної меліорації сільського господарства, особливостями використання земель та властивостями чорноземних ґрунтів.

Одним із способів визначення інтенсивності міграції фтору по профілю ґрунту і, як наслідок, забруднення ґрунтових вод та рослинної продукції є лізиметричний метод. Вивчення складу лізиметричних вод дозволяє встановити ступінь антропогенного впливу на ґрунтові процеси, виявити закономірності переміщення в ґрунтах забруднюючих речовин, дати оцінку ґрунту як природного фільтру для хімічних елементів та їх сполук.

На території України є великі запаси мінеральної сировини – фосфорних добрив, в якій містяться поживні речовини та використовуються у якості добрив та меліорантів, що в може забезпечити виробництво фосфорних добрив. Українських фосфорних родовищ налічується близько 360, з яких досліджено 8 великих родовищ загальним запасом 100 – 120 млн. т п'ятиокису фосфору [31, 11].

Фосфорити являють собою складні хімічні сполуки. Залежності від геологічного походження та географічного розповсюдження фосфатні руди відрізняються за хімічним та мінералогічним складом та містять різну кількість токсичних елементів, одним з яких є фтор[31].

При внесенні в ґрунт фтору з добривами, зокрема з фосфоритами не завдає негативного впливу на його властивості до певного рівня, але перевищення зазначеного вмісту призводить до негативних наслідків [25].

У випадку надмірного внесення фосфорних добрив відбувається забруднення ґрунту важкими металами. Основою для виробництва фосфорних добрив є апатити, фосфорити, відходи металургійної та м'ясопереробної промисловості. Через це фосфорні добрива є найбільш небезпечними і в разі неправильного застосування як наслідок втрата та забруднення сільськогосподарської продукції [32].

Фосфорні добрива мають перше місце серед мінеральних за вмістом токсичних домішок, що пов'язано з геологічним походженням та хімічною структурою фосфорних руд. Основними компонентами фосфорних руд, які йдуть на виробництво добрив, є фосфорити (осадового походження) та апатити (вивержені мінерали) [16].

За ступенем розчинності фосфорні добрива поділяються на водорозчинні (простий, подвійний, амонізований, збагачені суперфосфати), не розчинні у воді, та розчинні у цитратному розчині чи слабких кислотах (преципітат, знефторений фосфат, плавлений фосфат, мартенівський фосфатиллак), важкорозчинні (фосфоритне та кісткове борошно) [14].

У ґрунті фосфат-іони зазнають хімічного та біологічного перетворення, зокрема, відбувається їхня фізична адсорбція, хемосорбція, осадження. Внесені в ґрунт фосфорні добрива розчиняються з утворенням розчину, насиченого монокальцій фосфатом і дикальцій фосфатом. Розчин має рН близько 1,5 і саме він реагує з ґрунтовими частками та утворює свіжо-осаджені фосфати різної розчинності. Доведено, що в цей кислий розчин переходить доволі висока кількість заліза, алюмінію, марганцю, кальцію й інших хімічних елементів, у тому числі токсичних. Ці іони можуть входити в

реакції з розчинними фосфатами й утворювати кристалічні і аморфні продукти різної розчинності і доступності рослинам.

При виробництві добрив із фосфорних руд більша частка токсичних елементів переходить у готовий продукт. Так, при одержанні суперфосфатів кадмій увесь залишається у готовому продукті, а при виробництві фосфорної кислоти близько 2/3 кадмію переходить у готовий продукт. Подібна залежність спостерігається і щодо фтору. Майже 50–80% фтору, що надходить з фосфатною сировиною, залишається у добривах і, на відміну від природних фосфорних руд, де фтор перебуває у складі нерозчинного апатиту чи фтористого кальцію, добрива містять розчинні сполуки фтору.

У ґрунті фтор входить до складу мінералів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ – фторапатит, CaF_2 – плавиковий шпат, Na_2SiF_6 – кріоліт. У добривах фтор є в складі солей, більша частина яких розчиняється у воді. Внесення фосфорних та комплексних добрив, а також фосфогіпсу підвищує в першу чергу кількість розчинного фтору в ґрунті, який інгібує його біологічну активність, змінюючи напрям біологічних реакцій, що негативно впливає на продуктивність культур [14].

Найбільш небезпечний наслідок забруднення ґрунтів фтором пов'язаний із зміною їх властивостей в результаті хімічної активності фтористоводневої кислоти, яка утворюється як твердих, і з газоподібних поллютантів цього елемента. Болевський та ін. [49] повідомили про руйнування глинистих та інших мінералів кремнезему в ґрунтах, сильно забруднених фтором. Крім того, вони виявили деструкцію гумусових мінеральних комплексів, що виявляється в помітному вилуговуванні органічної речовини з ґрунтів. Отримано також дані про зниження ферментативної активності деяких ґрунтових мікро організмів при додаванні в ґрунт NaF [49]. Таким чином, доступність фтору для рослин, що виростають на забруднених ґрунтах, визначається низкою ґрунтових факторів і є причиною не тільки

сповільненого росту рослин, але й позначається на властивостях самих ґрунтів[20].

Токсичні елементи, що надходять у ґрунт з фосфорними добривами, під впливом комплексу факторів беруть участь в іонообмінних реакціях. Вони утворюють органомінеральні сполуки – гетерополярні, комплексно – гетерополярні солі, сорбційні комплекси та піще, але їхня розчинність, рухомість, міграційна здатність і біодоступність, здебільшого, дуже підвищуються, що свідчить про їхню вищу токсикологічну небезпечність[3].

Фосфорні добрива, здебільшого, мало впливають на змінення кислотно-основних властивостей ґрунтів – вони здатні спричиняти лише невисоке підкислення (суперфосфати), чи дещо знижувати кислотність ґрунту (преципітат, мартенівський шлам, знефторений фосфат, фосфоритне борошно). Загальний токсичний вплив солей фосфорної кислоти можливий тільки за високих доз[4, 5].

Токсичність апатитів, суперфосфату та нітрофосок визначають головним чином домішки сполук фтору. Дуже багато випадків подразнюючої дії суперфосфату на слизові оболонки та шкіру. Особи, які контактують із суперфосфатами, можуть страждати на дерматити. Потрапляючи до очей, пил суперфосфату спричиняє сильне подразнення і кон'юнктивіти. В працюючих довгий час з фосфорними добривами, виникає астено-вегетативний синдром, зміни в периферійній нервовій системі, неврології й хронічний радикуліт, посилюються хвороби верхніх дихальних шляхів.

Застосовують фосфатні добрива на усіх типах ґрунтів. Для отримання високої урожайності сільськогосподарських культур необхідно забезпечити фосфорне живлення рослин на протязі усього вегетаційного періоду. Фосфатні добрива треба застосовувати для основного удобрення[1].

В даний час приділяється багато уваги можливості освіти високотоксичних органічних сполук фтору, які можуть синтезуватися як

вищими рослинами, і мікроорганізмами у різних ґрунтових умовах [49]. Хоча високі вмісту фтору в ґрунтах самі по собі не є небезпечними для рослин, для нормального розвитку останніх забруднені ґрунти повинні бути меліоровані.

Для поліпшення властивостей ґрунтів та зниження темпів поглинання фтору використовуються різні речовини, підвищують рН ґрунтів, а також сорбційну здатність останніх щодо іонів фтору.

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальні принципи екологічного нормування впливу Фтору на екосистему за використання біотестів

Біотестування – це процедура визначення токсичності середовища за допомогою тест-об'єктів. Критерій токсичності – це достовірне кількісне значення досліджуваного параметра, з якого робиться висновок токсичності зразка. Предметом біотестів можуть бути хімічні сполуки, з урахуванням визначення санітарно-токсикологічних характеристик, вода природних водойм, стічні води, водні витяжки з ґрунту, корми, відходи та різні продукти [1, 6].

В останні десятиліття в багатьох країнах біотестування стало загально визнаним прийомом у системі контролю забруднення водного середовища токсичними речовинами. У ряді країн біотестування вже стало обов'язковим елементом системи контролю забруднення водних об'єктів токсичними речовинами [29].

Обов'язковим елементом методики біотестування є шкала оцінки токсичності. При розробці біотестів необхідна чітка інтерпретація даних, що приводить до оцінки токсичності незалежно від того, як і в яких одиницях виражається кінцевий результат біотестування [41].

Методи біотестування ґрунтуються на вивченні особливостей зворотної реакції тест-організмів на дію комплексу негативних факторів і дозволяють визначити рівень екологічної безпеки. Для цього фіксують ступінь відхилення від норми параметрів анатомоморфологічних, фізіологічних, біохімічних, генетичних, імунних та інших систем тест-організмів, які контрольний час перебували в умовах забруднення [29].

Для біотестування варто використовувати показники на таких рівнях організації:

НУБІП України

- молекулярний;
- онтогенетичний;
- біогеоценотичний тощо [27].

В основу екотоксикологічної характеристики Фтору покладено класичні підходи В. Шелфорда, а саме реакцію організмів-стенобіонтів на такий лімітуючий чинник як концентрація речовини. Відомо, що організми-стенобіонти можуть вижити лише в діапазоні мінливості чинника, який називають амплітудою. Порогове значення концентрації за якої порушуються процеси метаболізму у клітині, що у свою чергу, призводить до порушення функціонування окремих органів, організму, популяції, є критичною точкою[26].

Діапазон між оптимальними і критичними концентраціями прийнято позначати як зону екотоксикологічної толерантності. За оптимум приймають природні умови розвитку організму і досліджують відхилення від нього на фоні збільшення концентрації Фтору[26].

Фтор може спричинити токсичний процес на різних рівнях організації біологічних систем. Відомо, що взаємодія Фтору з біологічною системою починається на молекулярному рівні, де відбувається взаємодія Фтору з рецептором[7].

У результаті розвитку токсичної дії можуть проявлятися такі ознаки токсичного процесу:

- клітина (цитотоксичність): зворотні структурно-функціональні зміни, передчасна загибель клітини, мутації;
- органи і системи органів: функціональні реакції, пошкодження органу, неопластині процеси;
- організм: інтоксикації, зміна чутливості організму до інфекційних, хімічних, променевиx та інших факторів;

- популяція; ріст смертності, зниження народжуваності, порушення демографічних характеристик (вікове і статеве співвідношення, зменшення середнього віку членів популяції, культурна деградація).

Для реєстрації токсичної дії і токсичного процесу Фтору застосовують систему показників, яка базується на первинних (і похідних від них) показниках токсичності, безпечних рівнях впливу та екологічних нормативах[26].

1. До первинних і похідних від них показників токсичності

відносяться:

Смертельний ефект – характеризується величиною летальної дози (концентрації) – LD (LC).

Ефект, що не переноситься – характеризується величиною дози (концентрації), що викликає істотні порушення функціонування біологічної системи – ID (IC).

Пороговий ефект – характеризується дозою (концентрацією), що викликає початкові прояви дії токсиканту – Lim D (Lim C).

Ефективна доза (концентрація) – доза (концентрація) речовини, що викликає будь-який негативний вплив – ED (EC).

Середньосмертельна або абсолютно смертельна доза (DL₅₀, DL₁₀₀), вимірюється у мг/кг маси тіла тварини, викликає загибель 50% (100%) піддослідних тварин при засобах введення під шкіру, у м'язи, у вену тощо, окрім інгаляційного введення.

Мінімальна смертельна доза (LD_{min}) – найменша кількість токсиканту, що викликає загибель окремих піддослідних осіб.

Максимально переносна доза (DLo) – найбільша кількість токсиканту, що не викликає загибелі окремих піддослідних осіб.

Середньосмертельна або абсолютно смертельна концентрація (CL_{50} , CL_{100}) – свідчить про загибель тварин при введенні токсиканту до організму через органи дихання.

Мінімально діюча або порогова доза (концентрація) препарату (Lim_{ac} , Lim_{ch}) – найменша кількість, яка при одноразовому (гострому) або багаторазовому (хронічному) впливі викликає явні, але зворотні зміни процесів життєдіяльності.

DL_{50}/Lim_{ac} – зона гострої токсичної дії, яка характеризує небезпеку хімічної речовини; чим вищий показник DL_{50}/Lim_{ac} , тим безпечніша речовина.

LOEC (LOAEL) – найменша концентрація (доза), за якої відмічається ефект.

NOEC (NOAEL) – найбільша концентрація (доза), за якої не відмічається ефект, що досліджується.

K_{ow} – коефіцієнт розподілу у системі октанол/вода, який вказує на здатність речовини проникати в живі клітини.

2. Рівні впливу Фтору на компоненти навколишнього природного середовища оцінюються за наступними показниками:

ГДК – концентрація шкідливої речовини, періодичний чи постійний вплив якої на організм людини не викликає відхилень від нормального його функціонування протягом усього життя нинішнього та майбутніх поколінь.

МДР – максимально допустимий рівень.

ОБРВ – орієнтовно безпечний рівень впливу.

3. Екологічне нормування здійснюється при використанні:

НУВБІП УКРАЇНИ
 Нормативу екологічного – ступінь максимально допустимого втручання людини в екосистему. Він визначає обов'язкові рамки збереження структури та функцій екосистем певного ієрархічного рівня – від елементарного біогеоценозу до біосфери загалом, а також усіх екологічних компонентів.

НУВБІП УКРАЇНИ
 Норматив екологічний має регіональні рамки, дійсний лише в межах ділянки типізації явища або процесу, поза якими він діяти не може. При його застосуванні необхідно враховувати чинники невизначеності, ризики, принцип неповноти інформації.

НУВБІП УКРАЇНИ
 Екологічного ризику – ймовірність несприятливого розвитку подій, обумовлений впливом Фтору, і визначається умовами, що забезпечують максимально допустимий ризик.

НУВБІП УКРАЇНИ
 T_{50} (T_{90}) - період розпаду препарату. Час, за який розпадається 50 % або 90 % діючої речовини препарату.

НУВБІП УКРАЇНИ
 K_k - коефіцієнт кумуляції, який є відношенням концентрації препарату у воді або попередньому осередку трофічного ланцюга до концентрації в організмі.

НУВБІП УКРАЇНИ
 Відповідно до Державних санітарних правил і гігієнічних норм "Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності". ДСП 8.8.1.2.002-98, визначається клас небезпечності препаратів:

НУВБІП УКРАЇНИ
 I - надзвичайно небезпечні;
 II - небезпечні;
 III - помірно небезпечні;

НУВБІП УКРАЇНИ
 IV - мало небезпечні.
 Віднесення препарату до конкретного класу небезпечності ґрунтується на принципі комплексної оцінки властивостей з урахуванням лімітуючого

критерію шкідливості, тобто оцінка здійснюється за критерієм, який визначає найбільшу небезпеку препарату для біоти екосистем [33].

2.2 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на процеси проростання вищих рослин [44]

Метод застосовують для визначення можливих токсичних впливів Фтору на процеси проростання і ранні стадії росту та розвитку різних видів наземних рослин. Насіння вибраних видів рослин поміщають у посудини з ґрунтом, в який вносять Фтор, і підтримують контрольовані умови для росту та розвитку. Проростання і масу пагонів випробних рослин порівнюють з контрольними рослинами [12].

Устаткування. Фітотрони, приміщення для росту рослин або теплиці, непористі пластмасові чи глазуровані горщики (діаметром верхньої частини від 85 мм до 95 мм).

Випробні рослини. Для випробовування вибирають, як мінімум два види, зокрема не менше, ніж один вид з двох категорій (табл. 2.) [26].

Таблиця 2.1 – Виробні рослини (категорія 1 – однодольні рослини, категорія 2 – дводольні)

Категорія	Виробний вид
1 категорія	
Жито	<i>Secale cereale L.</i>
Райграс багаторічний	<i>Lolium perenne L.</i>
Рис	<i>Oryza sativa L.</i>
Овес (звичайний або озимий)	<i>Avena sativa L.</i>
Пшениця м'яка	<i>Triticum aestivum L.</i>

Ячмінь (яровий або озимий) 2 категорія	<i>Hordeum vulgare L.</i>
Кукурудза солодка	<i>Zea mays L.</i>
Гірчиця біла	<i>Sinapis alba</i>
Капуста (зимова чи літня)	<i>Brassica napus (L.) ssp. napus</i>
Редька дика	<i>Raphanus sativus L.</i>
Ріпа дика	<i>Brassica rapa ssp. (DC.) Metzg.</i>
Капуста китайська	<i>Brassica campestris L. var. chinensis</i>
Конюшина птахонога	<i>Trifolium ornithopodioides (L.)</i>
Салат	<i>Lactuca sativa L.</i>
Томат	<i>Lycopersicon esculentum Miller</i>
Квасоля	<i>Phaseolus aureus Roxb.</i>
Кресс-салат садовий	<i>Lepidium sativum L.</i>

Використовують стерильний чи нестерильний ґрунт. Польовий вологий ґрунт просіюють через сито з вічком від 4 мм до 5 мм для видалення великих фрагментів. Вміст вуглецю не повинен перевищувати 1,5 % (вміст органічних речовин - 3 %). Дрібні частки (менше ніж 0,02 мм) не повинні перевищувати 20 % сухої маси. Значення рН, що його визначають згідно з ISO 10390, повинно бути між 5 і 7,5. Якщо ґрунт підготовлений спеціально для випробування 1 мета випробування передбачає внесення Фтору, необхідно вжити відповідних запобіжних заходів, щоб добрива не реагували з випробною речовиною (наприклад, за допомогою досить тривалого періоду між підготовлюванням ґрунту і випробуванням)[26].

Посудини, які містять контрольний ґрунт і ґрунт з кожною концентрацією Фтору, повинні бути підготовлені у чотириразовому повторенні. Попереднє випробовування проводять, щоб визначити діапазон концентрацій, що впливають на якість ґрунту[30]. Хімічну речовину вносять у ґрунт відповідно в концентраціях 0 (контроль), 1 мг/кг, 10 мг/кг, 100 мг/кг, 1000 мг/кг ґрунту, висушеного в сушильній шафі. Підбирають серії які збільшуються у геометричній прогресії (бажано з коефіцієнтом, що не перевищує 2), щоб визначити найменшу концентрацію, що спричинює зниження проростання і росту рослин (LOEC). Не слід випробовувати речовину в концентраціях вище ніж 1000 мг/кг ґрунту висушеного в сушильній шафі[26].

Підготовлювання насіння. 20 однорідних необроблених насінин вибраних видів рослин вносять у ґрунт безпосередньо або через 24 год після внесення хімічної речовини. Насіння перед посівом не замочують.

Температура, вологість та освітленість повинні бути такі, щоб підтримувати «нормальний» ріст усіх вибраних видів, принаймні, впродовж випробовування. Після оцінювання проростання сіянці у кожній посудині проріdkують, щоб у посудинах залишилося по п'ять рівномірно розташованих рослин. Випробовування закінчують не раніше ніж через 14 днів і не пізніше ніж через 21 день після проростання в контролі 50 % насіння[26].

Для кожної повторності під час кожного обробляння обчислюють відсоток проростання порівняно із середнім проростанням у контрольних посудинах. Таким самим чином обчислюють відсоток середньої загальної маси (сирої чи сухої) під час збирання рослин у кожній повторності, а також відсоток середньої маси (сирої чи сухої) під час збирання рослин із розрахунку на одну рослину в кожній повторності[26].

2.3 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на проростання насіння салату (*Lactuca sativa* L.) [45]

Токсичність це властивість хімічних елементів, що складаються з йонних речовин, впливати згубно на живі організми. Залежно від дози майже будь-яка речовина за певних умов може бути шкідливою для здоров'я. Це справедливо для токсикантів, які діють місцево і після резорбції у внутрішнє середовища організму [15].

Фітотоксичне випробовування засновано на відгуку проростання насіння салату на різні концентрації Фтору. Насіння салату піддають дії Фтору у геометричній прогресії розведень ростовим субстратом [26].

Інкубацію проводять у контрольованих умовах щодо світла і температури, вона триває зазвичай 5 днів (120 год). Насінина висаджують у контрольні посудини та в посудини, що містять Фтор. Наприкінці досліду рахують і записують кількість видимих проростків.

Обладнання. Стандартне лабораторне обладнання (рН-метр, термометр, піпетки тощо). Ваги, з точністю до 0,1 г. Нижні частини пластмасових чашок Петрі (діаметр 15 см), або інші контейнери з такою самою площею поверхні, що застосовують як дослідні контейнери.

Для досліджування поміщають 100 г сухої маси ґрунту в чашку Петрі. Поміщають 40 насінин салату на поверхню досліджуваної суміші. Розподіляють насінина за площею рівномірно, але не ближче ніж 1 см від краю дослідної чашки. Обережно втискують насінина у субстрат, застосовуючи, наприклад, дно чистої мензурки [26].

Зволожують вміст чашок водою, обсяг якої обчислюють так, щоб отримати 85 % водоутримувальної здатності. Розливають воду рівномірно по поверхні. Фтор розчиняють у воді перед зволоженням ґрунту. Якщо характеристики ґрунту ведуть до того, що після додавання води насіння спливає, насінина слід помістити у дослідну чашку після додавання води.

Рівномірно покривають вміст кожної чашки Петрі 90 г сухого покривного матеріалу. Під час інкубації слід підтримувати визначений режим освітлення.

Продовжують інкубацію, деки у контрольних чашках не завершиться проростання паростків, зазвичай 120 год. Залежно від температури, застосованої для пророщування, може виникнути необхідність змінити цей проміжок. Однак тривалість досліду не повинна перевищувати 7 днів.

Результати, тобто кількість проростків, що з'явилися, обробляють методом статистичного аналізу у вигляді ЕС30, що відповідає 50 % середнього виходу проростків на контролях, або ЕС20, що відповідає 80 % середнього виходу проростків на контролях[26].

2.4 Метод визначення токсичності Фтору за впливом на схожість насіння

Метод базується на визначенні впливу Фтору на схожість насіння сільськогосподарських культур (за винятком цукрових буряків, квіткових культур і бавовнику). Для визначення схожості насіння дослідження необхідно проводити повторюючи чотири рази та відбирати по сто насінин в кожну повторність.

Обладнання: термостат з діапазоном температур обігріву від 20 °С до 40 °С, чашки Петрі, фільтрувальний папір, піпет, етиловий спирт.

Пророщування насіння на папері. Насіння розкладають на трьох шарах зволоженого паперу в чашках Петрі.

Пророщування насіння в рулонах можна провести двома способами.

У першому способі на двох шарах зволоженого паперу розміром 10 x 100 см (± 2 см) розкладають одну пробу насіння зародками вниз по лінії, проведеної на відстані 2-3 см від верхнього краю аркуша. Насіння, які мають округлу форму розкладають без орієнтації зародка. Зверху насіння накривають зволоженою смужкою паперу такого ж розміру, потім смуги нещільно згортають у ролон і поміщають у вертикальному положенні в растільню.

Другим способом, аркуш паперу розміром 40 x 50 см (± 2 см) складають двічі по ширині та зволожують. Для пророщування насіння ріпичи використовують додатковий вкладиш розміром 20 x 50 см (± 2 см). Відгинають половину зволоженого листа, а на іншій половині розкладають пробу насіння на відстані 2-2,5 см від верхнього краю аркуша і внизу на відстані 6,5-7 см від відігнутого боку аркуша, розмішуючи їх у чотири ряди у шаховому порядку. Насіння накривають відігнутою половиною листа, згортають рулон і ставлять його вертикально в посудину та прикривають, залишаючи отвір для вентиляції. Кожну пробу соняшнику та сої розкладають в два рулони – по 50 штук²⁶.

Пророщування насіння на гофрованому папері. Два шари паперу, довжина яких – 100–105 см, і ширина 12 см гофрують так, щоб вийшло по 24-25 складок з висотою зубців 20-22 мм. Гофрований папір зволожують та поміщають в ростільні, і в кожній складці розкладають по 4-5 насіння.

Можна пророщувати насіння ячменю, вівса, жита та пшениці між папером з постійною подачею води. У ростільню наливають приблизно 70 см³ води та ставлять у неї П-подібну вставку висотою 15 мм, на яку кладуть 1-2 шари зволоженого паперу так, щоб вузький край листа був опущений у воду, та розкладають насіння. Тоді беруть склянку або металеву пластину масою 115-150 г, кладуть на неї лист зволоженого паперу та прикривають насіння, та залишити отвір для вентиляції.

Пророщування насіння на піску. Ростільні на $\frac{2}{3}$ наповнюють зволоженим піском та розрівнюють. Тоді розкладають насіння та трамбуванням вдавлюють в пісок на глибину, яка рівна їх товщі.

Пророщування насіння на піску. Ростільні на $\frac{1}{2}$ їх висоти наповнюють зволоженим піском та розрівнюють його. Тоді розкладають насіння, вдавлюють його в пісок та покривають шаром піску близько 0,5 см.

Потрібно забезпечувати постійну вентиляцію в термостатах. Кожного дня на кілька секунд слід відкривати кришки чашок Петрі.

До нормально пророслого насіння відносять насіння, що мають:

- добре розвинені корінці, які мають здоровий вигляд;

- добре розвинені та неушкоджені підсім'ядольне та надсім'ядольне коліно з нормальною верхівковою брунькою;
- дві сім'ядолі – у дводольних;

- первинні листочки, які займають не менше половини довжини колеоптиля – у злакових.

У культур, насіння яких проростає декількома зародковими корінцями, до числа нормально пророслого відносять насіння, що мають не менше двох

нормально розвинених корінців розміром більше довжини насінини і паросток

розміром не менше половини його довжини де з'явилися первинні листочки, які займають не менше половини довжини колеоптиля.

У культур, насіння яких проростає одним корінцем до числа нормально пророслого відносять насіння, що мають розвинений головний зародковий

корінець, розміром більше довжини насінини і де є паросток. При цьому у

культур, що відносяться до дводольних рослин, окрім лікарських, паросток повинен мати сім'ядолі і добре розвинений гілокотиль або епикотиль з

нормальною верхівковою брунькою ті, що відносяться до однодольних –

паросток має бути розміром не менше половини довжини насіння. У

нормально пророслого насіння соняшнику та рицини, крім того, сім'ядолі повинні легко звільнитися від плодової і насінної оболонки²⁶.

До нормально пророслого насіння відносять також проростки з невеликими дефектами:

- з незначним поверхневим ушкодженням основних органів проростка, що не зачіпають провідні тканини;

з пошкодженим головним зародковим корінцем, але з досить розвиненими кількома підрядними або бічними корінцями у кукурудзи, соняшнику, всіх видів мальвових, гарбузових і крупно насінних бобових;

- з нормально розвиненими органами, але загнилих в місцях зіткнення з хворими проростками або насінням.

До непророслого насіння відносять:

- набряклі насіння, які до моменту остаточного обліку схожості не проросли, але мають здоровий вигляд і при натиску пінцетом не роздавлюються, і таке насіння багаторічних бобових трав, у яких видавлюються здорові сім'ядолі;

- тверді насінини, які до встановленого терміну схожості, не набрякли і не змінили зовнішнього вигляду;

- ненормально проросле насіння, що має одне з наступних порушень розвитку проростків;

- немає зародкових корінців або їх менше встановленої норми, або вони короткі, припинили зростання, слабкі, спірально закручені, водянисті;

- головний зародковий корінець укорочений із здуттями, який зупинився в рості, довгий ниткоподібний, веретеноподібний, має подовжню тріщину або пошкодження, що зачіпає провідні тканини, водянистий, роздвоєний, подвійний, сегментований;

- колеспиль порожній, має тріщину, коротше листя, деформований.

Оцінка результатів. Схожість і енергію проростання насіння обчислюють у відсотках.

За результат аналізу приймають середньоарифметичне результатів визначення схожості всіх проаналізованих проб, якщо при визначення

схожості насіння по чотирьох пробах відхилення результатів аналізу окремих проб від середньоарифметичного значення не перевищують зазначені в таблиці.

Таблиця 2.2. – Значення допустимих відхилень

Середньоарифметичне значення схожості, %	Допустиме відхилення результатів, %
99	- 2
98	± 4
97	± 5
95 – 96	± 6
93 – 94	± 7
90 – 92	± 8
88 – 89	± 9
84 – 87	± 10
79 – 83	± 11
74 – 78	± 12
65 – 73	± 13
36 – 64	± 14

2.5 Метод визначення токсичності Фтору за гальмівною дією на ріст коренів [43]

Суть даного методу полягає у вирощуванні попередньо пророщеного насіння у середовищах з відповідними концентраціями Фтору. Після

закінчення періоду вирощування потрібно виміряти довжину коренів в контрольних середовищах та у середовищах з препаратом.

Дослідна рослина. Ячмінь (*Hordeum vulgare L.*) сорту Триумф.

Обладнання. Дослідна рослина, посуд, фільтрувальний папір, середовище для вирощування.

Хід виконання. Вирощування на трьох середовищах – піщаному контрольному середовищі, ґрунт без препарату, ґрунт куди вносили препарат.

Дослід слід виконувати тричі на кожному середовищі. Піщане контрольне середовище застосовують для підтвердження відтворюваності результату дослідження, проведеного в різних випадках, тоді як обсяги росту на двох ґрунтах порівнюють статистично.

Необхідно висушити пісок, контрольний ґрунт або ґрунт, до якого буде додано досліджувані речовини, при температурі $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ протягом 16 годин, а потім просіяти крізь сито з діаметром отворів 4 мм.

ґрунт, який містить досліджувані речовини. Просушити контрольний ґрунт та просіяти у попередньо зважені посудини так, щоб не було ущільнень.

Підготувати посудини для трьох повторностей ґрунтового контролю та кожного обробки. Обрати серії доз для попереднього або остаточного досліджування. Внести Фтор: розчинити речовину у воді та перемішати з ґрунтом; повторити так для кожної порції ґрунту та кожної концентрації речовини.

Посуд з досліджуваним ґрунтом. Висушити та просіяти досліджуваний ґрунт, перенести його у зважені посудини, уникаючи ущільнень. Наповнити додаткові серії по три посудини сумішами ґрунту з висушеним та просіяним контрольним ґрунтом або піском для створення розведених зразків, які містять різні концентрації речовин, що містяться у досліджуваному ґрунті.

Проростити насіння в чашках Петрі, рівномірно розклавши на підстилки зі змоченого дистильованою водою фільтрувального паперу, до тих пір, поки не з'явиться корінь. Коли корінь досягне менше 2 мм довжини, тоді висадити шість насінин коренями донизу на глибину приблизно 10 мм у досліджуване середовище.

Покласти посудини у бокс вирощування з налаштованими умовами дня і ночі. Зважувати посудини кожного дня і додавати деіонізовану воду для підтримування вологості ґрунту на рівні 70 % вологоутримувальної здатності, уникаючи ущільнення, і переставляти посудини за рендомізованою схемою.

Умови	День	Ніч
Тривалість, год	Від 12 до 16	Від 8 до 12
Освітлюваність	25 000 лм/м ²	Вольфрам, 45 Вт
Температура, °С	20 ± 2	16 ± 2
Вологість повітря, %	60 ± 5	60 ± 5
Вологість ґрунту, %	70 ± 5	70 ± 5

Якщо дослідна рослина – ячмінь, то період вирощування становить 5 діб. Після закінчення потрібного періоду вирощування покласти кожен посудину на бік у піддон з водою на глибину 5 см та обережно вимити ґрунт з посудин. Промити кожен рослин та виміряти її найдовший корінь з точністю до 0,5 мм.

Оцінювання результатів. Виміряти довжину найдовшого кореня кожної рослини та визначити середню довжину найдовшого кореня для кожного досліджуваного середовища вирощування. Порівняти із середніми

довжинами контрольних посудин. Оцінити результати, застосовуючи найбільш властивий статистичний метод.

2.6 Метод визначення небезпечності Фтору за показниками нітрифікаційної активності ґрунту [42]

Перетворення сполук азоту у ґрунті відбувається за участі бактерій родів *Rhizobium*, *Azotobacter* та деяких актиноміцетів. У ґрунті відбуваються процеси амоніфікації і нітрифікації; під впливом бактерій здійснюється денітрифікація – розкладання азотно- й азотистокислих солей з виділенням вільного азоту, в результаті чого зберігається рівновага між вмістом молекулярного азоту в атмосфері і зв'язаним азотом ґрунту.

Бактерії, які беруть участь у перетворенні азоту, мають високу чутливість до дії хімічних речовин. Інтегральним показником їх активності є нітрифікаційна здатність ґрунту, тобто його здатність нагромаджувати нітратний азот за рахунок мобілізації азоту.

Цю особливість використовують для проведення екотоксикологічних досліджень і встановлення рівня небезпечності Фтору. Екотоксикологічну небезпечність Фтору оцінюють за чотирма класами, враховуючи зміни активності нітрифікаційної здатності ґрунту (табл. 2.6.1.)

Таблиця 2.3. Екотоксикологічна небезпечність Фтору для біоценозу ґрунту

Клас небезпечності	Зниження активності нітрифікації, % до контролю
1 – високо небезпечний	51 – 100
2 – небезпечний	25 – 50
3 – помірно небезпечний	10 – 25
4 – мало небезпечний	≥ 10

Суть методу. Створюються оптимальні умови для перебігу процесів перетворення азотних сполук у ґрунті під впливом мікроорганізмів шляхом компостування, за використання термостату. Компостування ґрунту в лабораторії дає змогу швидше, ніж у полі, спостерігати за інтенсивністю цього процесу.

Нітрифікаційну здатність ґрунту визначають за методом Кравкова – різниця між вмістом нітратного азоту в ґрунті до і після компостування.

ID – показник інгібіторної дії на мінералізацію сполук азоту ґрунту розраховують для дослідження потенційної токсичності Фтору. Даний показник дає змогу оцінити токсичність Фтору та надає основу для співставлення їх токсичності. Розрахунки базуються на порівнянні кількості нітратів, які визначені в оброблених зразках після інкубації³, з відповідними кількостями, визначеними у необроблених контрольних зразках.

Матеріали і реактиви. Для проведення аналізу використовують: нітратомір Н-405) ваги лабораторні загального призначення, термостат, мірні колби, кваски алюмокалієві згідно з ГОСТ 4329-77, х. ч., калій хлористий згідно з ГОСТ 4234-77, х. ч., калій азотнокислий згідно з ГОСТ 4217-77, воду дистильовану згідно з ГОСТ 6709-72.

Приготування розчину алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1%. 10 г алюмокалієвих квасків зважити з точністю до другого десяткового знаку, перенести у мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити дистильованою водою і довести об'єм розчину водою до мітки. Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше, ніж 1 рік. При помутнінні осадку, розчин замінити на свіже приготовлений.

Приготування основного розчину азотнокислого калію з молярною концентрацією $C_{\text{КНОВ}} = 0,1$ моль/дм³: 10,11 г азотнокислого калію, висушеного за температури 100...105 °С до постійної маси, розчинити в розчині алюмокалієвих квасків у мірній колбі розміром 1000 см³ і довести об'єм

розчину до мітки. Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше одного року. При помутнінні – приготувати свіжий розчин.

Приготування розчинів з відомою молярною концентрацією нітратів (атестованих зразків): розчини готують з основного розчину азотнокислого калію концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³ у день проведення аналізу. Для розбавлення використовують розчин аліомокалієвих квасків.

Розбавити розчин концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,01$ моль/дм³ ($p\text{NO}_3 = 2$).

Розбавити розчин концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,001$ моль/дм³ ($p\text{NO}_3 = 3$).

Аналогічним розбавленням приготувати розчин концентрації $C_{\text{KNO}_3} = 0,0001$ моль/дм³ ($p\text{NO}_3 = 4$). Отримані розчини далі використовувати для градуювання нітратоміра.

Підготовка нітрат-селективного та хлор-срібного електродів до роботи. Між вимірюваннями нітратний електрод зберігають у розчині KNO_3 із $p\text{NO}_3 = 3$. Перед наступним використанням електрод на 10 – 15 хвилин замочують у розчині KNO_3 із $p\text{NO}_3 = 2$. Допоміжний хлор – срібний електрод зберігають у насиченому розчині. Гумову пробку в корпусі хлор-срібного електроду відкривають на час вимірювання. При зберіганні електрода отвір закривають.

Підготовка проб ґрунту до аналізу. Ґрунт висушити при 30 – 32 °С протягом 16 годин, тоді просіяти через сито з діаметром отворів 4 мм.

Підготувати склянки для комдокування

1 варіант – контроль,

2 варіант – Фтор, що досліджується.

У склянки вставляють скляні трубочки, як дренаж для покращення аерації.

Маса склянки, дренажу й скляної трубочки становить таву. Зважують по 100 г ґрунту й поміщають його в попередньо зважені склянки разом з скляною трубкою і дренажем. У 2 варіанті до ґрунту додають необхідну кількість хімічної речовини, що досліджується.

Вологість ґрунту доводять до 60 % капілярної вологості. Кількість води, яка необхідна для доведення вологості ґрунту до 60 % капілярної вологості, обчислюють у відповідності з наведеним прикладом: наприклад, якщо капілярна вологості взятого ґрунту 40 %, тоді 60 % капілярної вологості становить: $(40 \cdot 60) / 100 = 24$ %. Отже, до 100 г ґрунту слід прилити 24 мл води.

Визначають вміст нітратного азоту у ґрунті до компостування в трьох кратній повторності: відбирають по 20 грам ґрунту, доливають по 50 мл алюмокалієвих квасців. Приготовлені проби інтенсивно перемішують протягом трьох хвилин і настоюють декілька хвилин, після чого проводять вимірювання.

Склянки з ґрунтом поміщають в термостат для компостування. Ґрунт в термостаті витримують тиждень при 26 – 28 °С. Після компостування проби готують до вимірювання нітратного азоту по аналогічно вказаній процедурі.

Оцінювання результатів. Нітрифікаційну здатність ґрунту (X), мг/кг обчислюють за формулою:

$$X = x_1 - x_2,$$

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

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

Показник інгібіторної дії обчислюють як процент від контролю для кожного рівня обробки за формулою:

100 - $\frac{\text{кількість міліграмів NO}_3\text{-на кілограм обробленого ґрунту}}{\text{кількість міліграмів NO}_3\text{-на кілограм необробленого ґрунту}}$
НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

Розділ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. За впливом на забруднення ґрунту

Забруднення мінеральними добривами, якщо їх використовують в не дозованих кількостях, втрати на виробництві, транспортуванні та зберіганні негативно впливає на якість сільськогосподарських угідь. З азотних, суперфосфатних і інших типів добрив в ґрунт у великих кількостях мігрують нітрати, сульфати, хлориди та інші сполуки.

Екологічні наслідки цього порушення в найбільшій мірі проявляються у водному середовищі, а зокрема при формуванні евтрофії, яка виникає при змиві з ґрунтів надмірної кількості азоту, фосфору та інших елементів.

Головним джерелом хімічного забруднення є серйозною потенційною проблемою не тільки для ґрунтів, а і для всього навколишнього середовища, є хімізація сільськогосподарства. Особливо сильно забруднюють ґрунт азотні добрива, які при близькому заляганні ґрунтових вод спричиняють нітратне забруднення. Фосфатні добрива практично не вимиваються з ґрунтів, тому також становлять загрозу забруднення земельних ресурсів. Внесення необґрунтованих доз мінеральних добрив цього типу може привести до зафосфачення ґрунтів, яке спричиняє різні захворювання сільськогосподарських рослин.

Допустимі рівні впливу шкідливих речовин на ґрунт при застосуванні суперфосфату визначали за співвідношенням між рівнями його разового та гранично допустимого надходження[2].

Рівень разового надходження шкідливої речовини з агрохімікатом у ґрунт G в міліграмах на гектар обчислюють за формулою:

$$G = \frac{dg_2 100}{g_1},$$

де d – рекомендована доза застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га;

g_2 – концентрація шкідливої речовини в агрохімікаті, мг/кг;

100 – перерахунок на фізичну масу агрохімікату, %;

g_1 – концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %.

Гранично допустимий рівень надходження шкідливої речовини з агрохімікатом у ґрунт A в міліграмах на гектар обчислюють за формулою:

$$A = (ГДК_{ш.р.} - F_{ш.р.}) \cdot 3\,000\,000,$$

де $ГДК_{ш.р.}$ – гранично допустима концентрація шкідливої речовини,

мг/кг (табл. 3.1); $F_{ш.р.}$ – фонові концентрації шкідливої речовини в ґрунті,

мг/кг (табл. 3.1); 3 000 000 – маса орного шару ґрунту в перерахунку на суху речовину, кг/га

Таблиця 3.1

Фонові та гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у ґрунті

Назва речовини	$F_{ш.р.}$, мг/кг	$ГДК_{ш.р.}$, мг/кг
Кадмій (Cd)	0,5	3,0
Свинець (Pb)	10	32
Цинк (Zn)	50	100
Мідь (Cu)	20	55
Хром (Cr)	75	100
Нікель (Ni)	40	85
Кобальт (Co)	8	50
Фтор (F)	200	330

Небезпечним рівнем впливу агрохімікату на ґрунт вважають такий, коли відношення разового надходження шкідливої речовини з агрохімікатом у ґрунт до гранично допустимого рівня перевищує 10:

НУБІП УКРАЇНИ

$G/A > 10$
У даному дослідженні було обрано до аналізу три найбільш популярні фосфорні агрохімікати:

Таблиця 3.2

Характеристика агрохімікатів, що досліджувалися

Назва агрохімікату	Виробник агрохімікату	Доза застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га	Концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %	Концентрація фтору в агрохімікаті, мг/кг
Амофос гранульований	АТ «Ліфоса»	225	30	25
Борошно фосфоритне калійно-магнієве гранульоване	ТОВ «Компанія Баста»	315	25	10
Суперфосфат гранульований	АТ «Luvema S. A.»	75	20	15

Проводимо розрахунки рівня разового надходження фтору з агрохімікатом у ґрунті згідно даних таблиці 3.2:

$$G(\text{амофос}) = \frac{d g_2 100}{g_1} = \frac{225 * 25 * 100}{30} = \frac{562\,500}{30} = 18\,750 \text{ мг/га}$$

$$G(\text{борошно}) = \frac{d g_2 100}{g_1} = \frac{315 * 10 * 100}{25} = \frac{315\,000}{25} = 12\,600 \text{ мг/га}$$

$$G(\text{суперфосфат}) = \frac{dg_2 \cdot 100}{g_1} = \frac{75 \cdot 15 \cdot 100}{20} = \frac{112\,500}{15} = 5\,625 \text{ мг/га}$$

Далі наведемо розрахунки гранично допустимого рівня надходження фтору з агрохімікатом у ґрунт:

$$A(\text{фтору}) = (ГДК_{ш.р.} - F_{ш.р.}) \cdot 3000000 = (330 - 200) \cdot 3000000 = 390\,000\,000 \text{ мг/га.}$$

Розраховуємо відношення рівня разового надходження фтору з агрохімікатом у ґрунт до його гранично допустимого рівня:

$$G/A(\text{амофос}) = 18\,500 / 390\,000\,000 = 0,00004.$$

$$G/A(\text{борошно}) = 12\,600 / 390\,000\,000 = 0,00003.$$

$$G/A(\text{суперфосфат}) = 5\,625 / 390\,000\,000 = 0,00001.$$

У даному дослідженні можна зробити висновок, що всі три досліджувані агрохімікати є безпечними за рівнем впливу агрохімікату на ґрунт, адже відношення разового надходження фтору з агрохімікатом у ґрунт до гранично допустимого рівня не перевищує 10.

3.2. Оцінка надходження фтору з агрохімікатом суперфосфат за впливом на забруднення природних вод внаслідок горизонтальної міграції токсикантів.

Було здійснено прогноз токсичних елементів з агрохімікатами у водні об'єкти. Експертна оцінка надходження токсичних елементів у водні об'єкти внаслідок застосування конкретного агрохімікату базується на розрахунку виносу хімічних речовин з рідким стоком:

$$P = C \cdot W \cdot F / 1000,$$

де P – винос хімічного елементу з рідким стоком, мг;

C – концентрація хімічних елементів у стоці мг/л (розраховується окремо для кожного елементу);
 W – об'єм стоку, м³/га;

F – площа, для якої проводиться розрахунок, га (для розрахунків рекомендується брати площу 20 га, яка відповідає 1 га водної поверхні водоймища.

Концентрація елементів у стоці (C) передбачає врахування фактичної кількості хімічного елементу, який надходить у ґрунт з агрохімікатом, а також можливість переходу його у поверхневий стік і розраховується наступним чином:

$$C_1 = Gb,$$

де G – фактична кількість хімічних елементів, яка надходить з агрохімікатом у ґрунт, мг/га;
 b – параметр переходу хімічних елементів з добрива у стік, мг · га/л · кг.

Величина переходу біогенних елементів (b) з агрохімікатом у поверхневий стік встановлена експериментально і становить для N – 0,010; P – 0,0013; K – 0,003. Для встановлення b відносно інших компонентів мінеральних добрив, в тому числі токсичних елементів, використовується відомий ряд водної міграції хімічних елементів, запропонований О.

Перельманом, а також спряженість хімічних властивостей біогенних і токсичних елементів, джерелом яких можуть виступати агрохімікати, представлено у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Параметри b для оцінки виводу хімічних елементів поверхневим стоком

Хімічні елементи	b, мг · га/л · кг
N, F, Cl, Zn, Cd	0,010
P, As	0,0013
K, Cu, Ni, Co, Pb, Cs	0,003

Орієнтовний об'єм стоку (W) для території України визначається за картосхемами ізоліній поверхневого стоку талої води, максимальна його величина в період весняного сніготанення складає близько 50 м³/га.

При надходженні з одиниці сільськогосподарських угідь на одиницю водної поверхні при рівномірному розподілі хімічного елементу у верхньому шарі води (0,3 м) концентрація його буде складати:

$$C = P / 1000 h \text{ (мг/л)},$$

де h — глибина забрудненого шару.

Порівняння розрахункової концентрації з нормативами якості води дозволяє оцінити безпечність / ризик застосування агрохімікату за певним елементом.

Вміст речовини токсичної дії у таблиці наведено у мкг/л, що потребує перерахунку концентрації (C) у відповідні одиниці (1 мг = 1 000 мкг).

Таблиця 3.4

Класифікація якості поверхневих вод суші та естуаріїв

Показники	Класи якості вод				
	I	II	III	IV	V
	дуже чиста	чиста	забруднена	брудна	дуже брудна
за критеріями вмісту специфічних речовин токсичної дії, мкг/л					
Ni	<1,0	1-10	11-50	51-100	>100

Co	<0,1	0,1-0,2	0,3-1,5	1,6-5,0	>5,0
Cu	<1	1-2	3-25	26-50	>50
Zn	<10	10-20	21-100	101-200	>200
Pb	<2	2-10	11-50	51-100	>100
Cr	<2	2-5	6-25	26-50	>50
Ni	<1,0	1-10	11-50	51-100	>100
As	<1,0	1-5	6-25	26-35	>35
Fe	<50	50-100	101-1000	1001-2500	>2500
Mn	<10	10-50	51-500	501-1000	>1000
F	<100	100-500	51-500	501-1000	>1000
за критеріями забруднення компонентами сольового складу, мг/л					
хлориди	<20	21-75	76-200	201-300	>300
сульфати	<50	51-100	101-200	201-300	>300

Таблиця 3.5.

Прогноз надходження фтору у воду з поверхневим стоком внаслідок застосування суперфосфату

Назва речовини	Фактична кількість хімічних елементів у стоці G, мг/га	Концентрація хімічних елементів у стоці C ₁ , мг/га	Орієнтовний об'єм стоку W, м ³ /га	Винос хімічного елементу з рідким стоком P, мг	Глибина забрудненого шару h, м	Концентрація хімічних елементів у верхньому шарі води C, мкг/л
Фтор	0,0037	0,00037	50	0,00037	0,3	$1,23 \times 10^3$

$$C_1 = 0,037 \times 0,010 = 0,00037 \text{ мг/га}$$

$$P = 0,00037 \times 50 \times 20 / 1000 = 0,00037 \text{ мг}$$

$$C = 0,00037 / 1000 \times 0,3 = 1,23 \times 10^6 \text{ мг/л}$$

Провівши розрахунок надходження фтору у водні об'єкти внаслідок застосування суперфосфату, що базується на розрахунку виходу хімічних речовин з рідким стоком, розрахували його концентрацію при надходженні з одиниці сільськогосподарських угідь на одиницю водної поверхні при застосуванні агрохімікату.

Концентрація (F) $C = 1,23 \times 10^3$ мкг/л у верхньому шарі води порівнюючи з класом якості (табл. 3.4). Можна зробити висновок, що якість води відноситься до I класу (дуже чиста).

3.3. Визначення токсичності фтору за впливом на проростання насіння кресс-салату (*Lactuca sativa* L.)

Обробку фтором проводили при 0; 0,1; 1; 10; 100 та 1000 мг/кг у вигляді солей фтору. У даній роботі використовувався у ролі фітотесту кресс-салат (*Lepidium sativum* L.), а точніше насіння, яке пророщували протягом 7 днів під дією фтору. Було прораховано кількість пророслих паростків та виміряно довжину їх пагонів та коренів. Вимірювання проводилися за допомогою лінійки (рис.3.1).

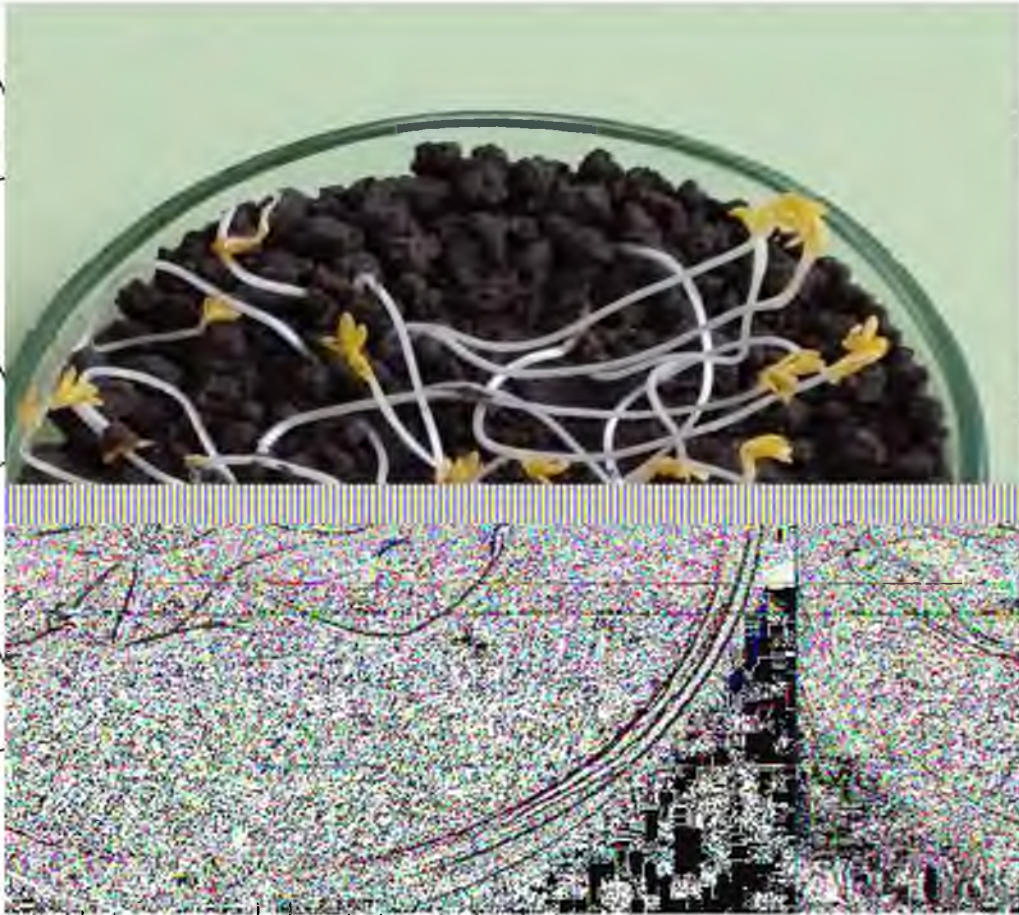


Рис. 3.1. Кількість пророслих рослин *Lactuca sativa* L. без внесення фтору у ґрунт

Таблиця 3.6

Вплив фтору на проростання насінини *Lactuca sativa* L.

№	Концентрація фтору, мг/кг	Кількість насінин проросли, шт.	Ефект що ураження, %
1.	Контроль – 0	23	-
2.	0,1	29	+ 26,1%
3.	1	30	+ 30,4%
4.	10	24	+ 4,3%
5.	100	22	- 4,3%
6.	1 000	21	- 8,7%

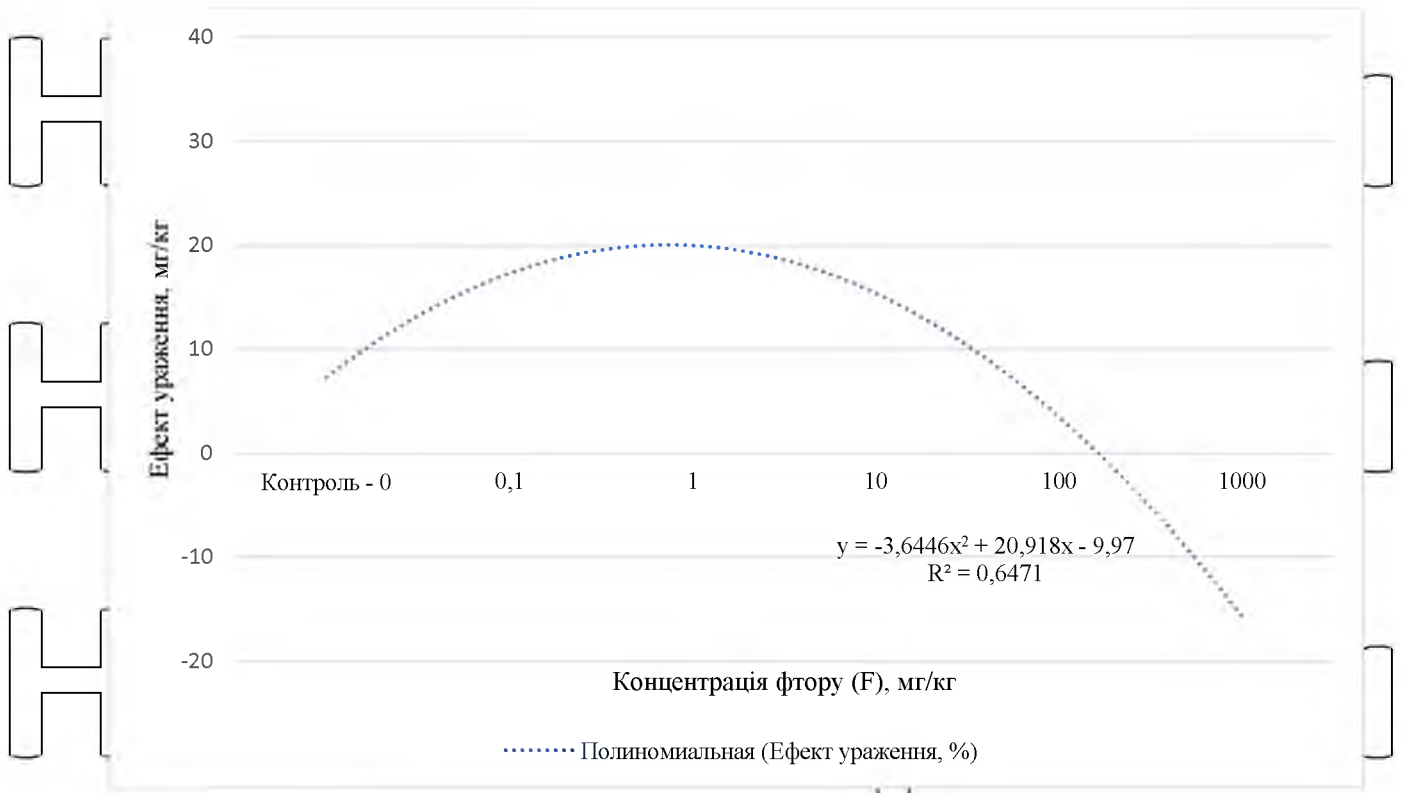


Рис. 3.2. Ефект пригнічення проростання насіння *Lactuca sativa L* внаслідок

впливу фтору

З даних таблиці 3.6 та рисунку 3.2 можна побачити, що фтор стимулював ріст рослин при низьких концентраціях, але при збільшенні концентрації можна змодельовати збільшення ефекту ураження рослин до зменшення кількості пророслих рослин. Процес описується функцією $y = -$

$3,6446x^2 + 20,918x - 9,97$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,6471$.

Оскільки при збільшенні концентрації фтору спостерігалось пригнічення ростових процесів, було обрано контроль-2, яким став варіант з концентрацією 1 мг/кг фтору. Відносно цієї концентрації було визначено EC_{25} , яка склала 1000 мг/кг та EC_{50} , яка склала 468,100 мг/кг; процес описується функцією $y = 93620x - 93620$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 1$ (рис. 3.3).

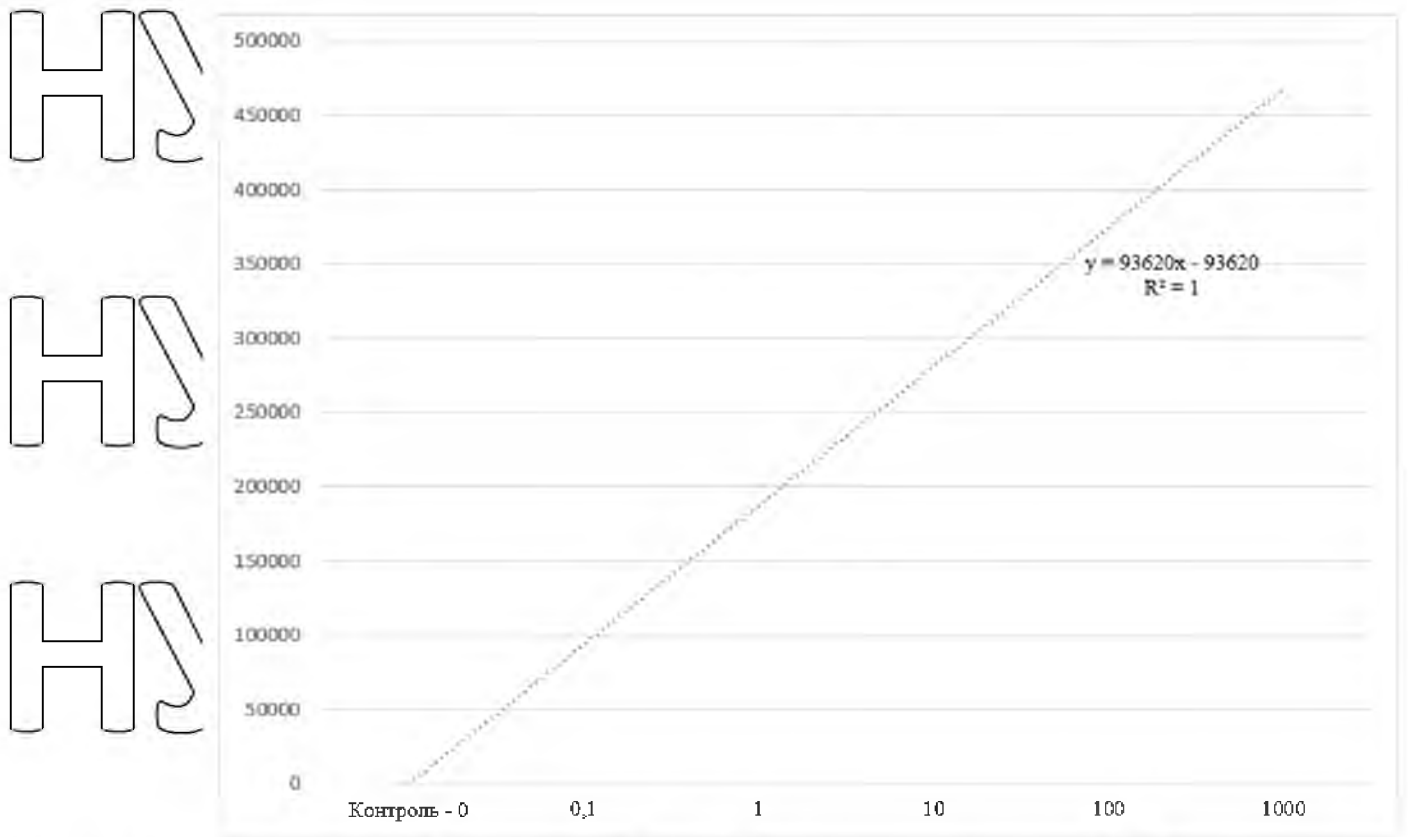


Рис. 3.3 Встановлення EC_{50} для фтору за проростанням насіння кресс-салату (*Lactuca sativa* L.)

Аналогічні дослідження було проведено у процесі спостереження за впливом фтору на накопичення вегетативної маси рослин (табл.3.7).

Таблиця 3.7

Вплив фтору на масу рослини *Lactuca sativa* L.

№	Концентрація фтору, мг/кг	Маса рослин, г	Ефект ураження, % (ріст)
1.	Контроль - 0	0,726	
2.	0,1	0,843	+ 17,7 %
3.	1	1,638	+ 125,6 %
4.	10	1,396	+ 92,3 %
5.	100	1,235	+ 70,1 %
6.	1000	1,264	+ 74,1 %

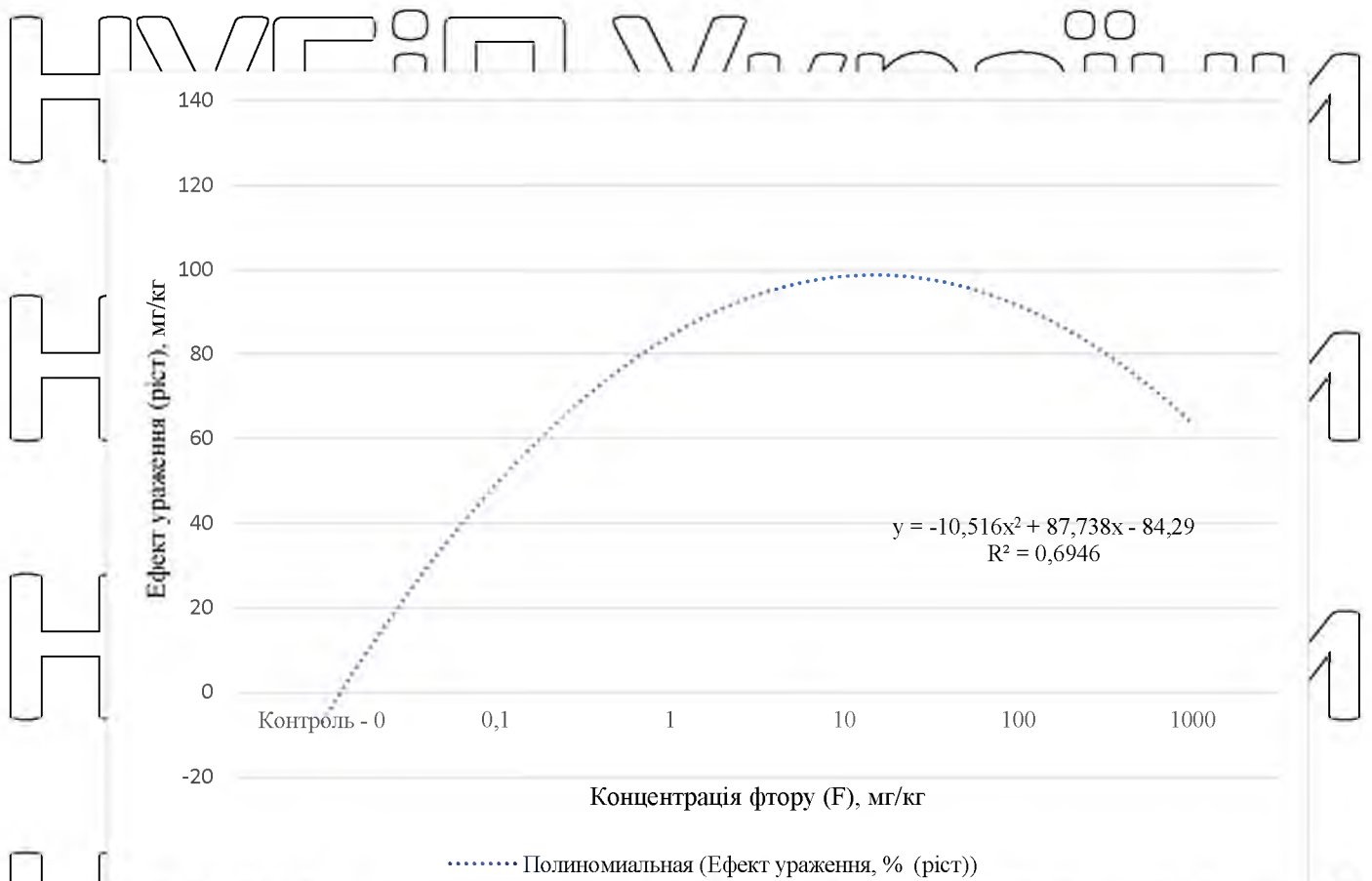


Рис. 3.4 Вплив фтору на масу рослин *Lactuca sativa* L.

На рис. 3.4 ми можемо спостерігати залежність збільшення концентрації зі збільшенням маси рослин. Це може бути зумовлено захисною реакцією рослини на зовнішній чинник; процес описується функцією $y = -10,516x^2 + 87,738x - 84,29$ з середнім рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,6946$.

На рис. 3.8 за контроль-2 було прийнято концентрацію 1 мг/кг, так як при цій концентрації фтору у ґрунті спостерігалися процеси пригнічення, а також встановлено концентрацію, яка призводила до пригнічення процесів нітрифікації на 50%, EC_{50} становить 537500 мг/кг; процес описується функцією $y = -0,0761x^2 + 0,6365x + 0,1106$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,6894$.

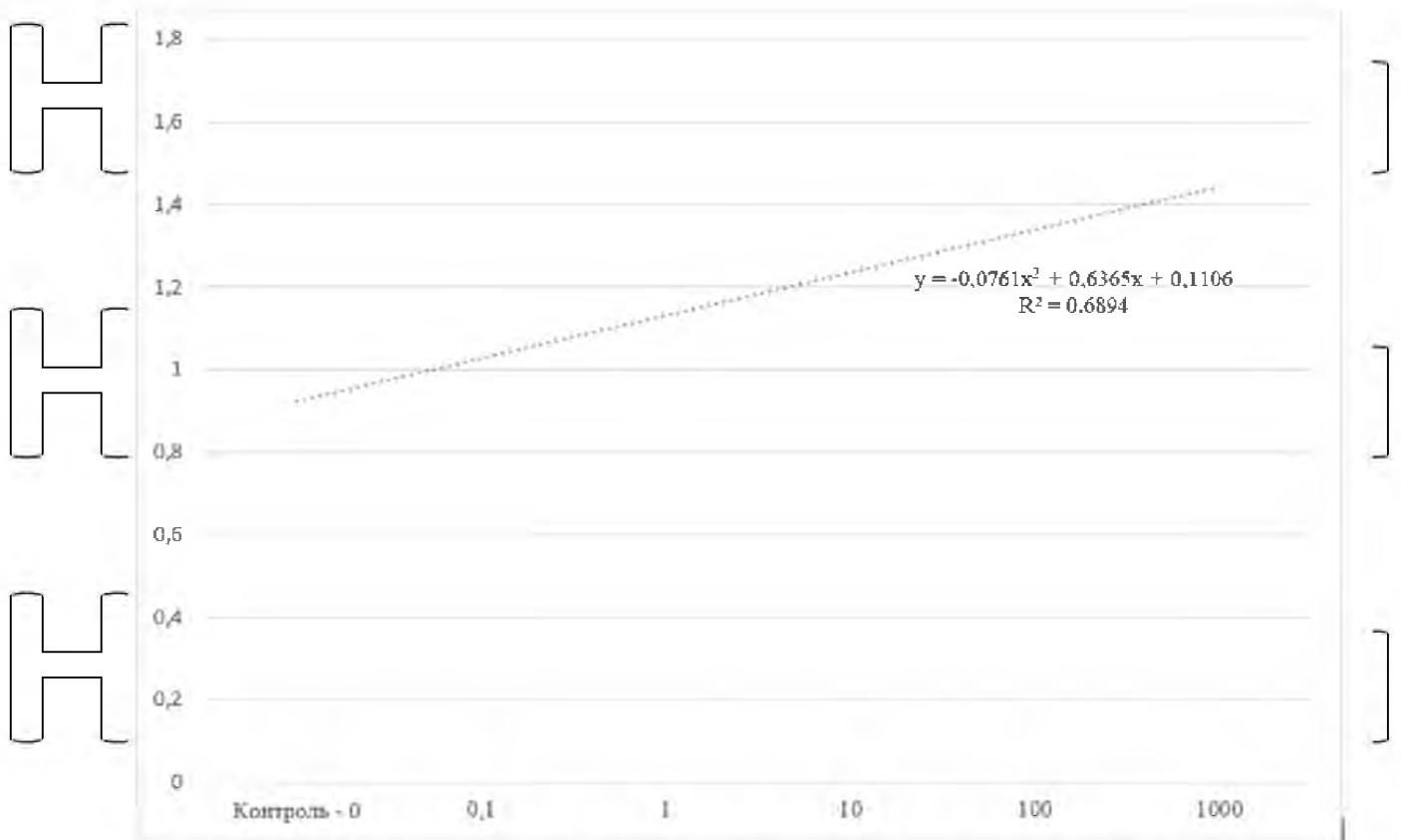


Рис. 3.5 Встановлення EC_{50} для фтору за накопиченням вегетативної маси кресс-салату (*Lactuca sativa* L.)

Таблиця 3.8

Вплив фтору на довжину пагону і кореня рослин *Lactuca sativa* L.

№	Концентрація фтору, мг/кг	Довжина, мм		Ефект ураження, %	
		пагону	кореня	пагону	кореня
1.	Контроль - 0	45,2	10,8	0	0
2.	0,1	48,3	11,4	+ 6,9 %	+ 5,6 %
3.	1	47,4	12,3	+ 4,7 %	+ 13,9 %
4.	10	46,2	15,8	+ 2,2 %	+ 46,3 %
5.	100	45,9	11,9	+ 1,5 %	+ 10,2 %
6.	1 000	42,6	10,5	- 5,8 %	- 2,8 %

Під час дії фтору на довжину пагона та кореня рослин ефект ураження спостерігався, починаючи з концентрації 10 мг/кг. Рослини збільшували довжину своїх коренів та пагонів, що може говорити про вмикання захисних

механізмів рослини проти дії забруднюючої речовини. Проте, збільшення концентрації фтору понад 10 мг/кг призвело до певного пригнічення ростових процесів. Процес описується функцією $y = -0,0483x^2 + 0,3474x - 0,3612$ з високим рівнем достовірності апроксимації $R^2 = 0,5586$ для пагону кресс-салату, а для кореня функція наступна – $y = -0,0116x^2 + 0,0676x - 0,0448$, з високим рівнем апроксимації $R^2 = 0,868$ (рис. 3.6).

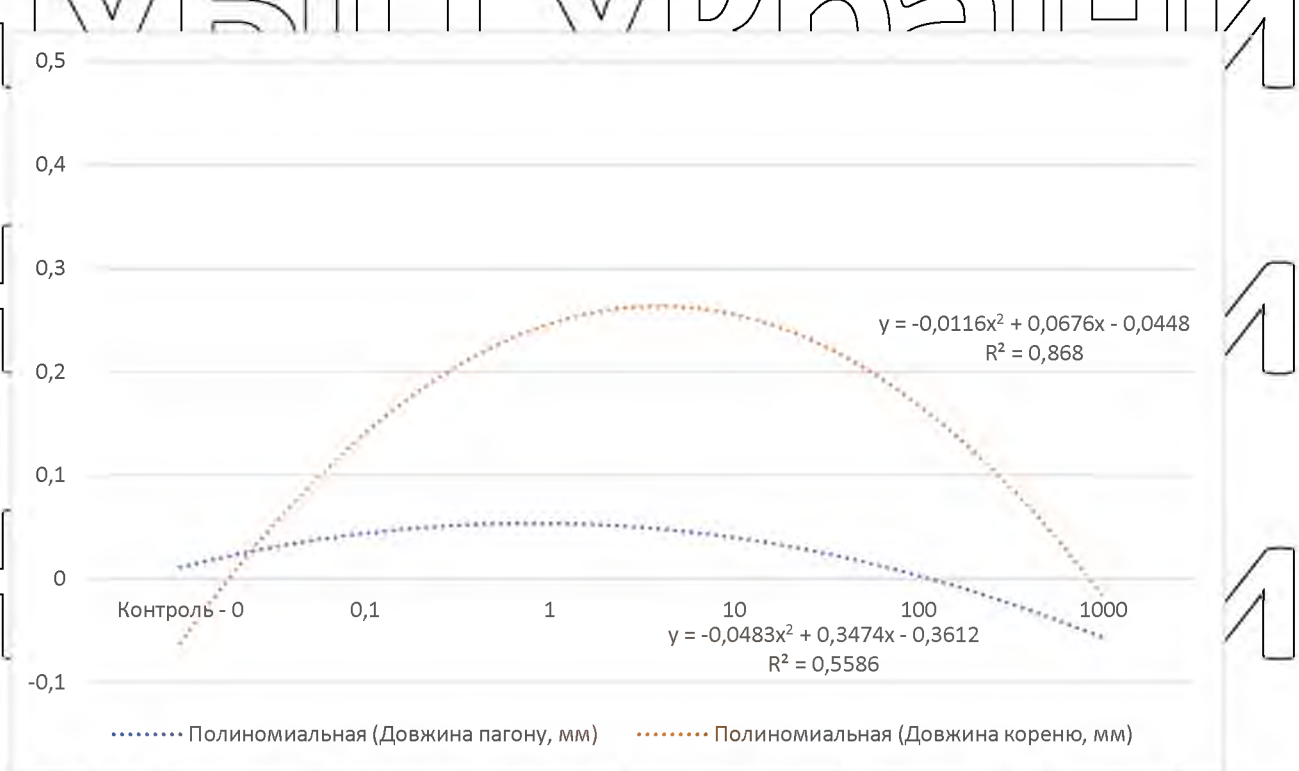


Рис. 3.6. Ріст пагону та кореня рослин *Lactuca sativa* L. внаслідок впливу фтору

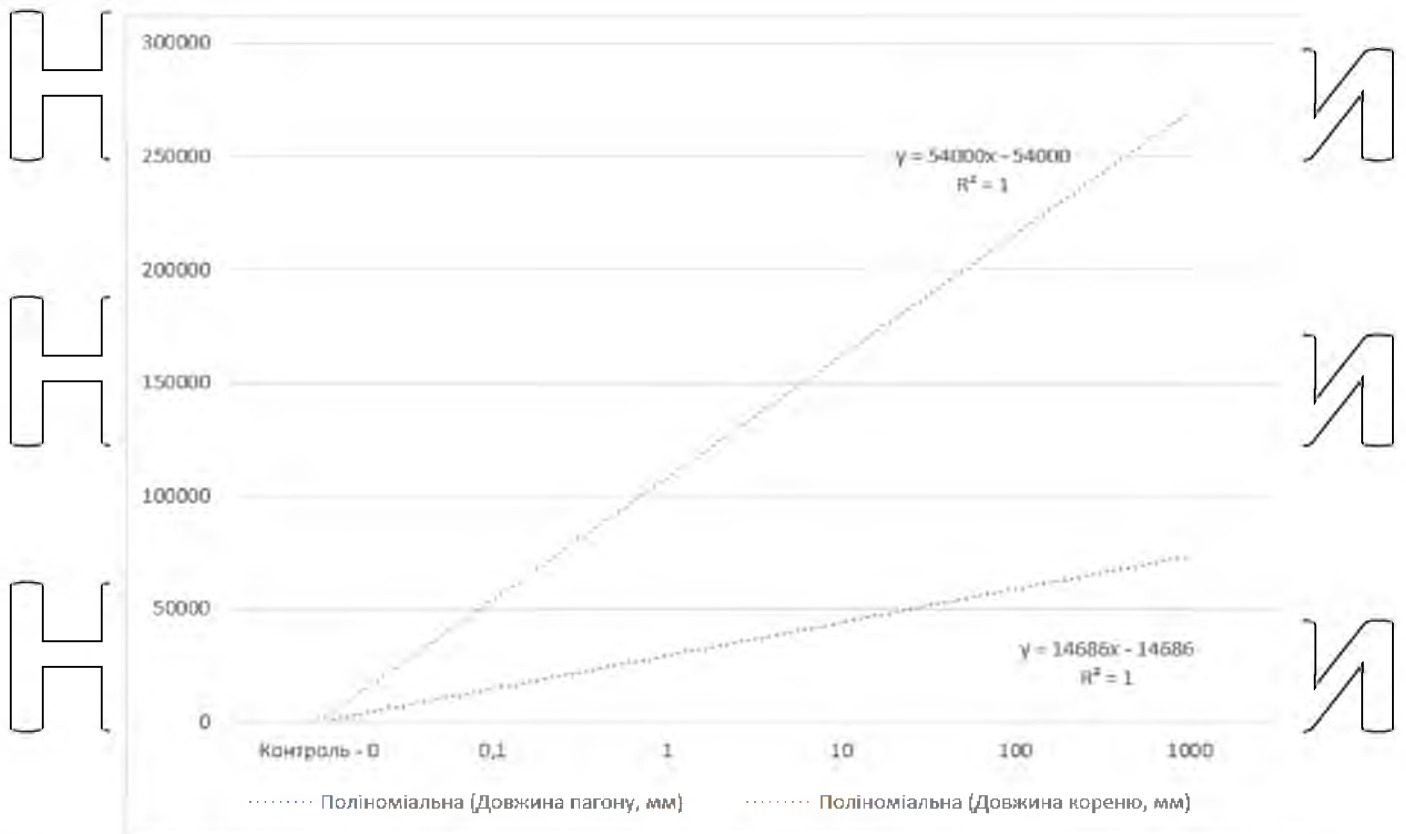


Рис. 3.7. Ріст пагону та кореня рослин *Lactuca sativa* L. внаслідок впливу фтору. Оскільки при збільшенні концентрації фтору спостерігалось пригнічення ростових процесів – довжини коренів і пагонів, було обрано контроль – 2, яким став варіант з концентрацією 10 мг/кг фтору. Відносно цієї концентрації на рис. 3.7 можна побачити визначену EC_{50} для кореня, яка склала 73 430 мг/кг, процес описується $y = 54000x - 54000$ з високим рівнем апроксимації $R^2 = 1$; та було визначено EC_{50} для пагону, яка склала 270 000 мг/кг, процес описується $y = 14 686x - 14 686$ з високим рівнем апроксимації $R^2 = 1$.

НУБІП України

НУБІП України

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. Фтор – надзвичайно важливий хімічний елемент для людського організму, однак як його недостача так і надлишок можуть негативно впливати на стан здоров'я людини та викликати різні захворювання та порушення, такі як флюороз, зміни слизової оболонки шлунку, зниження концентраційної спроможності нирок.

2. Після виконання дослідів було виявлено, що застосовані агрохімікати є безпечними для ґрунту. Даного висновку ми дійшли після підрахунку відношення рівня разового надходження фтору з агрохімікатом у ґрунт до гранично допустимого рівня не перевищує 10:

- G/A (амофос) = $0,00004 < 10$;
- G/A (борошно) = $0,00003 < 10$;
- G/A (суперфосфат) = $0,00001 < 10$.

3. Також було здійснено прогноз токсичних елементів з агрохімікатами у водні об'єкти. Провівши розрахунок надходження фтору у водні об'єкти внаслідок застосування суперфосфату, що базується на розрахунку виносу хімічних речовин з рідким стоком, розраховали його концентрацію, яка дорівнює $1,23 \times 10^{-3}$ мкг/д у верхньому шарі води порівнявши з класом якості можна зробити висновок, що якість води відноситься до I класу – дуже чиста.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / В.Н. Пагіжа, Н.А. Макаренко, Л.І. Моклячук і ін. – К.: Основа, 2005. – 300с.
2. Агрохімікати. Встановлення допустимих концентрацій шкідливих речовин ДСТУ4944:2008.- [Чинний від 2009.01.01]. К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 8с. – (Національний стандарт України).
3. Верголяс М. Еколого-токсикологічний моніторинг стану води різних джерел України / Верголяс М.. – Дніпро, 2019. – 342 с. Режим доступу: https://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/dissertations/D08.051.04/dissertation_5dee7ac272822.pdf
4. Волошин М. Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. — 354 с.
5. Гладюк М.М. Основи агрохімії: хімія в сільському господарстві. – К., Ірпінь: Перун, 2003. – 288 с.
6. Григор'єва Л. І. Екологічна токсикологія та екотоксикологічний контроль : [навчальний посібник] / Л. І. Григор'єва, Ю. А. Томілін. – Миколаїв : Вид-во ЧДУ імені Петра Могили. – Миколаїв, 2015. – 240 с
Режим доступу: <https://dspace.chmnu.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/100/1/%D0%93%D1%80%D0%B8%D0%B3%D0%BE%D1%80%27%D1%94%D0%B2%D0%B0%20%D0%9B.%20%D0%86.%20%D0%95%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%82%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%B%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%8F%20%D1%82%D0%B0%20%D0%B5%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%87%D0>

[%BD%D0%B8%D0%B9%20%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D1%8C.pdf](#)

7. Григор'єва Л. І. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє середовище : [навчальний посібник]. – Миколаїв : Вид-во МДГУ ім. Петра Могили, 2005. – 174 с.

8. Губський Ю. І. Біологічна хімія / Київ: Укрмедкнига, 2000. 358 с.

9. Гудзь В. П. Землеробство з основами ґрунтознавства і агрохімії / За ред. В. П. Гудзя. Київ: Центр учбової літератури, 2007. 408 с.

10. Ґрунтознавство з основами геології. Навч. посіб. / Гнатенко О.Ф., Капитик М.В., Петренко Н.Р., Вітвицький С.В. – К.: Оранта. – 2005. – 648 с.

11. Забродоцька Л.Ю. Основи агрономії : навчальний посібник / Л.Ю. Забродоцька. – Луцьк : Інформ.-вид. відділ Луцького НТУ, 2019. – 360 с.

12. Ізюмова О.Г. Застосування методів біотестування при оцінці якості докільля / Ізюмова О.Г., – м. Житомир, вул. Черняхівського, 103, Україна. – 1 с. Режим доступу: [http://eztuir.ztu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/5378/14.pdf?sequence=](http://eztuir.ztu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/5378/14.pdf?sequence=1)

1.

13. Кавецький В.М., Макаренко Н.А., Ліщук А.М. Екотоксикологічна оцінка небезпечності застосування добрив в агроєкосистемі // Проблеми агропромислового комплексу Карпат: Збірник наукових праць. – 1998.

14. Кавецький В.М., Гець Т.С., Макаренко Н.А., Ліщук А.М. Екотоксикологічна оцінка фосфоритів за вмістом фтору при їх використанні на дерново-середньопідзолистих ґрунтах. - Вісник аграрної науки Причорномор'я. - Вип. 3, т.2. – 2001.

15. Клімкіна І.І. Основи екологічної токсикології. Методичні рекомендації до виконання практичних робіт з дисципліни студентами напряму підготовки 6.040106 Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування / Клімкіна І.І., Ґрунтова В.Ю.; – Д. :

НГУ, 2015. – 44 с. Режим доступу:

<https://eore.ac.uk/download/48405995.pdf>

16. Кучер О. Організація агрохімічного обслуговування в Україні. Журнал інституту аграрної економіки УААН. Київ, 2000. 21 с

17. Лішук А.М. Агроекологічний моніторинг за вмістом фтору у темно-каштановому ґрунті Херсонської області при зрошенні та застосуванні мінеральних добрив // Збірка тез доповідей IV міжнародної науково-практичної конф. студентів, аспірантів, молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство". – Київ, 2003.

18. Лішук А.М. Вміст фтору у ґрунті і рослинах при застосуванні нового виду добрива агрофоски // 36. матеріалів ІІІ міжвузівської науково-практичної конференції аспірантів "Сучасна аграрна наука: напрями досліджень, стан і перспективи". – Вінниця, 2003.

19. Лішук А.М. Вміст фтору в ґрунтах України // Матеріали науково-практичної конф. молодих вчених "Проблеми сучасного землекористування". – Київ-Чабани, 2002.

20. Лішук А.М. Вертикальна міграція фтору у різних типах ґрунтів України при застосуванні мінеральних добрив // Вісник аграрної науки Причорномор'я. Спец. випуск 5 (23). – Ч.1. – "Проблеми степового землеробства і рослинництва та їх вирішення в реформованих сільськогосподарських підприємствах". – Миколаїв, 2003.

21. Лішук А.М. Екотоксикологічна оцінка ґрунтів України за вмістом фтору при застосуванні мінеральних добрив // Науковий вісник НАУ. – Вип. 64. – Київ, 2003.

22. Лішук А.М. Особливості розподілу фтору в різних типах ґрунтів України // Матеріали VII міжнародної науково-практичної конференції "Наука і освіта '2004". Том 68. – Дніпропетровськ, 2004.

23. Лішук А.М. Про необхідність контролю фтору в агроекосистемах // Матеріали всеукраїнської конф. молодих вчених "Засади сталого розвитку аграрної галузі". – Київ, 2002.

24.Макаренко Н.А., Ліщук А.М., Буожис Г.О., Кавецька Т.В.
 Екотоксикологічна оцінка якості
 фосфоритів України // Агрохімія і ґрунтознавство. Міжвідомчий
 тематичний науковий збірник. Спец. випуск до V з'їзду УТГА. – Ч.2. –
 Харків. – 1998. – С.167-168.

25.Макаренко Н.А. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив за впливом
 на ґрунтову екосистему: Дис. д-ра с.-г.наук. - Київ, 2002. – 36Гс.

26.Макаренко Н.А. Біотестування нанопрепаратів з врахуванням
 особливостей їх впливу на нецільові об'єкти природних екосистем / Н.А.

Макаренко, В.І. Бондарь, А.В. Сальнікова, Л.В. Рудницька //
 науковометодичні рекомендації. – К.: ЦП Компринт, 2015. – 26 с.

27.Макаренко Н.А. Навчально-методичні рекомендації з проведення
 практичних робіт з дисципліни Екологічна токсикологія. – К.: НУБіП
 України, 2020. – 96 с. Режим доступу:

<http://dspace.nubip.edu.ua:8080/jspui/bitstream/123456789/7088/1/%d0%9c%d0%b0%d0%ba%d0%b0%d1%80%d0%b5%d0%bd%d0%ba%d0%be-%d0%9c%d0%b5%d1%82%d0%be%d0%b4%d0%b8%d1%87%d0%bd%d1%96%20%d1%80%d0%b5%d0%ba%d0%be%d0%bc%d0%b5%d0%bd%d0%b4%d0%b0%d1%86%d1%96%d1%97%20%d0%95%d0%ba%d0%be%d1%82%d0%be%d0%ba%d1%81%d0%b8%d0%ba%d0%be%d0%bb%bd0%be%d0%b3%d1%96%d1%8f%20%28%d0%b1%d0%b0%d0%ba%d0%b0%d0%bb%d0%b0%d0%b2%d1%80%d0%b8%29.pdf>

28.Марчук І. У., Макаренко В. М., Розстальний В. Є. Агрохімія: добрива та
 їх використання. Київ: ЦП «Компринт», 2016.

29.Мельник О. П. Біотестування, як ефективний метод оцінки якості
 навколишнього середовища / Мельник О. П.. – Суми. Сумський
 державний університет, 2017. – 3 с. Режим доступу:

https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/download/123456789/63258/1/Melnyk_biotestuvannia.pdf

30. Методичні вказівки для практичних занять студентів по дисципліні «Основи екологічної токсикології» Харківський національний автомобільно-дорожній університет. – Харків, 2006. – 64 с.

31. Патица В.П., Макаренко Н.А., Ліщук А.М. Екотоксикологічна характеристика фосфорних добрив вітчизняного виробництва за вмістом фтору при їх застосуванні в сільському господарстві // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації», Чернігів, 12–14 липня, 2004. — Чернігів–Харків, 2004. —С. 114–121.

32. Писаренко В.Н., Писаренко П.В., Писаренко В.В. Агроекологія. – Полтава, 2008. – 408 с.

33. Снітинський В.В. Екотоксикологія. Навчальний посібник/В.В.Снітинський, П. Р. Хірівський, П. С. Гнатів та ін. - Херсон: Олді-плюс, 2013. - 330 с.

34. Строк О. М. Неорганічна хімія. Частина І: Конспект лекцій для студ. спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія. Видання перше. / Укладачі: Оксана Мар'янівна Строк, Інна Алімівна Іващенко. – Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОУ, 2021. – 120 с. Режим доступу: https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/19372/1/nerh_kl_1.pdf

35. Ткачук О.П. Сільськогосподарська екологія: навчальний посібник. / Ткачук О.П., Шкатула Ю.М., Тітаренко О.М. – Вінниця: ВНАУ, 2020. - 542 с.

36. Тригуб В. І. Фтор у системі "грунт-рослина": екологічні аспекти/ В. І. Тригуб // Вісник Одеського національного університету. Серія: Географічні та геологічні науки. - 2014. - Т.19, Вип. 4. - С. 77-86.

37. Тригуб В. І. Медико-географічна оцінка вмісту фтору в природних компонентах Одещини/ В. І. Тригуб // Вісник Львівського університету. Серія географічна. 2013. Випуск 41. С. 358–366.

38. Тригуб В. І. Фізіологічна роль фтору: медико-географічні аспекти / В. І. Тригуб // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. 2013. Т. 18, вип. 2(48).

39. Удод В. М. Основи екотоксикології / В. М. Удод, В. В. Трофімовіч, О. С. Волошкіна. – К. : КНУБА, 2008. – 88 с.

40. Хацевич О. М. Біоорганічна хімія навчальний посібник: [текст] / Хацевич О. М. / Факультет природничих наук, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2020. – 121 с. Режим доступу: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/02/L-Bioorganics-20.pdf>

41. Чуб І. М. Методичні рекомендації до організації самостійної роботи, виконання лабораторних робіт та проведення практичних занять із дисципліни «Мікробіологія і хімія води» (для студентів 1–2 курсів денної і заочної форм навчання галузі знань 19 – Архітектура та будівництво, спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка» (Водні ресурси) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад. : І. М. Чуб. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 94 с. Режим доступу: http://eprints.kname.edu.ua/51865/1/2016%20143%D0%9C%20%D0%9C%D0%9A%D0%A5%D0%92_%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4_%D1%80%D0%B5%D0%BA%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%B4.pdf.

42. Якість ґрунту. Біологічні методи. Визначення мінералізації азоту і нітрифікації в ґрунтах та впливу хімічних речовин на ці процеси (ISO 14238:1997, IDT): ДСТУ ISO 14238:2003. – [Чинний від 2003–11–06]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 12 с. – (Національний стандарт України).

43. Якість ґрунту. Визначення дії забрудників на флору ґрунту. Частина 1. Метод визначення гальмівної дії на ріст коренів: (ISO 1269-1:1993, IDT): ДСТУ ISO 1269-1:2004. – [Чинний від 2004 – 30 – 04]. – К. :

Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с. – (Національний стандарт України).

44. Якість ґрунту. Визначення дії забрудників на флору ґрунту. Частина 2.

Вплив хімічних речовин на проростання та ріст вищих рослин: (ISO 11269-2:1995, IDT): ДСТУ ISO 11269-2:2002. – [Чинний від 2004 – 07 – 01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с. – (Національний стандарт України).

45. Якість ґрунту. Визначення мінералізації впливу забрудників на флору

ґрунту. Спостережний дослід на проростання насіння салату (*Lactuca sativa* L.) (ISO 17126:2005, IDT): ДСТУ ISO 17126:2007. – [Чинний від 2009-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2012. – 6 с. – (Національний стандарт України).

46. All About Elements: Fluorine Режим доступу: chrome-

extension://ieepebpjnkhaiioojkepfniodjmjjihl/data/pdf.js/web/viewer.html?fi

le=https%3A%2F%2Fwww.boreal.com%2Fwww.boreal.com%2Fimages%2FWS_Element%2520of%2520Month_Fluorine%2520boreal%2520final_v2.pdf.

47. Discovery of Fluorine Режим доступу:

<http://www.chemcool.com/elements/fluorine.html>

48. Fluorine: A Very Special Element and Its Very Special Impacts on Chemistry,

Stefanie Dehnen, Laurel L. Schafer, Thomas Lectka, and Antonio Togni

Organic Letters 2021 23 (23), 9013-9019

49. Kabata-Pendias, Alina Trace Elements in Soils and Plants. 4th edition. By A.

Kabata-Pendias. Boca Raton, FL, USA, CRC Press/Taylor & Francis Group

(2010), pp. 548.

50. Shriver & Atkins. Inorganic Chemistry. 4th Edition. (P. Atkins, T. Overton,

J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong). Oxford, University Press, 2006.