

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

ІВАНКІВ МАР'ЯНА ЯРОСЛАВІВНА

УДК 631.95:631.45:632.95

**ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ ТА АКУМУЛЯЦІЇ
ХЛОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У СИСТЕМІ “ҐРУНТ-РОСЛИНА”
В УМОВАХ ЗАХІДНОГО ЛІСОСТЕПУ УКРАЇНИ**

03.00.16 – екологія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата сільськогосподарських наук

Науковий керівник:

Вовк Стах Осипович,

доктор біологічних наук, професор

Львів – 2016

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЗАБРУДНЕННЯ АГРОЕКОСИСТЕМ ЗАЛИШКОВИМИ КІЛЬКОСТЯМИ ПЕСТИЦИДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ...	13
1.1. Забруднення довкілля агроценозів в Україні пестицидами.....	14
1.2. Стійкі хлорорганічні пестициди і деградація агроecosистем.....	20
1.3. Основні джерела і шляхи надходження пестицидів та їх метаболітів у навколишнє середовище.....	22
1.4. Властивості хлорорганічних пестицидів	24
1.4.1. Токсикологічна характеристика ДДТ та його метаболітів.....	25
1.4.2. Токсикологічна характеристика гексахлорциклогексану та його ізомерів.....	27
1.5. Характер розподілу стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтах та їх трансформація.....	29
1.6. Ріст і розвиток рослин на забруднених залишковими кількостями пестицидів ґрунтах.....	33
1.7. Ремедіація ґрунтів – ефективний екобезпечний метод зниження токсичного впливу хлорорганічних пестицидів на довкілля	34
Висновок до розділу 1.....	38
РОЗДІЛ 2. УМОВИ, ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	40
2.1. Ґрунтово-кліматичні умови району дослідження.....	44
2.2. Об’єкти, умови та методика проведення дослідження.....	51
РОЗДІЛ 3. СТУПІНЬ ДЕГРАДАЦІЇ ҐРУНТІВ ЗА ЛОКАЛЬНОГО ТА ТРИВАЛОГО ЗАБРУДНЕННЯ ХЛОРОРГАНІЧНИМИ ПЕСТИЦИДАМИ.....	64
3.1. Просторова міграція хлорорганічних пестицидів.....	65
3.2. Співвідношення компонентів забруднення – ізомерів та	

метаболітів ДДТ і ГХЦГ	71
3.3. Міграція та акумуляція хлорорганічних забруднень за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту	74
Висновок до розділу 3	79
РОЗДІЛ 4. АКУМУЛЯЦІЯ ТА ТРАНСЛОКАЦІЯ ХЛОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У РОСЛИНАХ.....	83
4.1. Оцінка видового складу фітоценозу поблизу об'єктів тривалого зберігання пестицидів.....	83
4.2. Особливості накопичення хлорорганічних пестицидів дикорослими видами рослин.....	90
4.3. Особливості біоакумуляції та транслокації хлорорганічних пестицидів дикорослими видами рослин.....	92
4.4. Інтенсивність біонакопичення хлорорганічних пестицидів рослинами ячменю ярого	96
Висновок до розділу 4.....	98
РОЗДІЛ 5. РЕМЕДІАЦІЙНА ДІЯ ВАПНУВАННЯ Й УДОБРЕННЯ НА ҐРУНТ ПІД ЧАС ВИРОЩУВАННЯ ЯЧМЕНЮ ЯРОГО.....	100
5.1. Ремедіація забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту.....	101
5.2. Вплив агротехнологій детоксикації пестицидів на урожай та якість зерна ячменю ярого	106
5.2.1. Вплив інтенсивних технологій удобрення на масу 1000 зерен ячменю ярого.....	109
5.2.2. Вплив удобрення та вапнування на вміст загального азоту і білка у зерні ячменю ярого в умовах забруднення	111
5.2.3. Вплив системи удобрення в поєднанні з вапнуванням на вміст крохмалю у зерні за умови забруднення ґрунту.....	116
5.2.4. Вплив комплексу ремедіаційних заходів на вміст сирого жиру, сирогої клітковини і сирогої золи у зерні	119

Висновки до розділу 5.....	122
ВИСНОВКИ.....	125
ПРОПОЗИЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТКИ.....	169
Додаток А.....	170
Додаток Б.....	174

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- ГДК – гранично допустима концентрація;
- ГРХ – газорідинна хроматографія;
- ГХЦГ – гексахлорциклогексан;
- ДДД – дихлордифенілдихлоретан;
- ДДЕ – дихлордифенілдихлоретилен;
- ДДТ – дихлордифенілтрихлоретан;
- СЗЗ – санітарно-захисна зона
- СОЗ – стійкі органічні забруднювачі, персистентність у довкіллі яких перевищує 1 рік;
- ТШХ – тонкошарова хроматографія;
- ХОП – хлорорганічні пестициди;
- ХОС – хлорорганічні сполуки.

ВСТУП

Екологічно безпечне використання земель є однією з необхідних умов збалансованого розвитку агросфери та суспільства загалом. Проте, на жаль, нині в Україні, як і в більшості країн світу, економічні пріоритети часто переважають над екологічними, що руйнує основу життя природи і людини, до того ж вагомий внесок у деградацію навколишнього природного середовища привнесене сільськогосподарською діяльністю.

Відомо, що у спадок від часів тотальної хімізації сільськогосподарського виробництва Україна отримала тисячі складів отрутохімікатів з наявними в них залишками заборонених, непридатних до використання сполук, які забруднюють довкілля та носять загальнопланетарний масштаб. Одними з найрозповсюдженіших токсикантів ґрунтового середовища є стійкі хлорорганічні пестициди (ХОП), які знаходячись у ґрунті здатні змінювати фізико-хімічні властивості самого ґрунту, а також рослин, чинять негативний вплив на мікро- і мезофауну, гальмують процеси розкладу органічної речовини і сповільнюють колообіг елементів у живих організмах [111, 121].

Нині у світовій практиці застосовують фізичні, хімічні, електрокінетичні методи очищення довкілля. Слід зазначити, що ці засоби найчастіше малоефективні і надмірно дорогі, крім того, вони доволі часто призводять до повторного забруднення навколишнього природного середовища. Тому, у розвинутих країнах першочерговими завданнями є екотоксикологічний моніторинг і розробка ефективних методів відновлення деградованих та забруднених ґрунтів [126, 309, 319].

Проблему надходження надмірних кількостей ксенобіотиків у агроєкосистеми, поруч з іншими екологічними небезпеками, слід вирішувати на загальнодержавному рівні, створюючи нову філософію екологічної свідомості людини для невідкладної зміни антиприродного курсу розвитку людства.

Актуальність теми. Впродовж останніх десятиріч в Україні та світі, внаслідок інтенсифікації аграрного виробництва, все актуальнішим стає питання забруднення агроєкосистем пестицидами, які чинять багатосторонній негативний вплив на біосферу, масштаб якого порівнюють з глобальними екологічними проблемами. Накопичення значного обсягу пестицидних препаратів, які небезпечні для здоров'я населення і загрожують довкіллю, відбувається тому, що умови їх зберігання не відповідають чинним стандартам. Токсиканти різного походження (Н. Jr. Sandermann, 1997; J. Axelman, 1998; А. А. Сметник, 1999; S. Unsworth, 1999; Л. С. Крук, 2001; Н. Д. Ананьева, 2003; Л. І. Бублик, 2004; V. V. Pidlisnyuk, 2004; Г. О. Іутинська, 2006; Л. І. Соломенко, 2006; E. N. Barkatina, 2006; M. L. Martin, 2006; Т. П. Гармаш, 2010) поступово змінюють фізичні і хімічні властивості ґрунтів, порушують стан ґрунтового покриву, знижують чисельність мікробіоти ґрунту і погіршують його родючість, унаслідок чого знижується біологічна цінність продукції рослинництва і тваринництва.

Важливою залишається проблема забруднення об'єктів довкілля стійкими органічними забруднювачами, серед яких провідне місце посідають хлорорганічні пестициди. Загальновідомо, що дані ксенобіотики проявляючи тератогенний, мутагенний, ембріотоксичний, гонадотоксичний та канцерогенний ефекти; здатні до значної біоконцентрації у ланках трофічних ланцюгів. Незважаючи на заборону виробництва та використання, через надзвичайну стійкість у навколишньому середовищі, міграція значних кількостей хлорорганічних пестицидів відбувається і донині.

Особливої уваги заслуговує питання забруднення хлорорганічними пестицидами зон локального антропогенного впливу, якими є санітарно-захисні зони складів отрутохімкатів. Часто їх території без попереднього екотоксикологічного обстеження вводяться у загальне сільськогосподарське використання.

У зв'язку з цим, істотного значення набувають комплексні дослідження забруднення об'єктів навколишнього середовища та компонентів агроecosystem, зокрема хлорорганічними пестицидами, і прогнозування їх негативної дії (С.Д. Мельничук, 2005, 2008; Л.І. Моклячук, 1997, 2008; V. Drozda, 2001; В.Й. Лоханська, 2005, 2012; І.М. Городиська, 2003; А.П. Ранский, 2006; А. Golubovska-Onisimova, 2006; О.А. Слободенюк, 2008; В.А. Петришина, 2009, О.І. Фурдичко, 2014).

Без вирішення зазначених проблем неможливо очікувати на формування у майбутньому сталих агроecosystem. В основі важливих стратегічних напрямів досягнення сталого розвитку агросфери повинен бути комплекс заходів, спрямованих на зниження забруднення біосфери токсичними речовинами, зокрема органічними ксенобіотиками. Тому дослідження міграції та акумуляції залишкових кількостей стійких хлорорганічних пестицидів у навколишньому природному середовищі та пошук шляхів зниження їх негативного впливу на довкілля є актуальними і становлять значний науковий та практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційні дослідження є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри тваринництва і кормовиробництва Львівського національного аграрного університету за темами: “Дослідити стан окремих компонентів екосистем та розробити заходи щодо оптимізації їх функціонування в умовах техногенезу” (номер державної реєстрації 0106U002074, 2006-2010 рр.) та “Дослідити стан і динаміку природних компонентів агроecosystem Західного регіону України та розробити заходи щодо оптимізації їх ефективного функціонування в умовах антропогенезу” (номер державної реєстрації 0111U001253, 2011-2015 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – з'ясувати закономірності міграції та акумуляції хлорорганічних пестицидів у системі “ґрунт-рослина” і обґрунтувати агротехнічні заходи щодо зменшення забруднення ними ґрунтів в умовах Західного Лісостепу України.

Для досягнення мети передбачалось виконання таких *завдань*:

- провести екотоксикологічне обстеження ґрунтів санітарних зон недіючих складів агрохімікатів, встановити межі забруднених хлорорганічними пестицидами зон та оцінити ступінь хімічної деградації ґрунтів у контексті сталого розвитку агроєкосистем;
- з'ясувати особливості вертикальної міграції залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у профілі генетичних горизонтів темно-сірого опідзоленого ґрунту та визначити його акумулятивні властивості щодо досліджуваних токсикантів;
- дослідити інтенсивність нагромадження токсикантів дикорослими видами рослин та рослинами ячменю ярого в умовах тривалого полікомпонентного забруднення темно-сірого опідзоленого ґрунту;
- оцінити ефективність комплексу агротехнічних заходів для детоксикації ґрунтів, забруднених залишками пестицидів та їх метаболітами;
- з'ясувати вплив системи органо-мінерального удобрення на екобезпеку продукції, врожай зерна ячменю ярого та його якість.

Об'єкт дослідження: міграція та акумуляція хлорорганічних пестицидів у системі “ґрунт-рослина”.

Предмет дослідження: закономірності міграції та акумуляції хлорорганічних пестицидів у забруднених зонах в умовах Західного Лісостепу і комплекс агротехнічних заходів для детоксикації ґрунтів.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи застосовували такі методи досліджень: польовий метод – встановлення ступеня забруднення пестицидами ґрунтів територій, прилеглих до складів отрутохімікатів, сільськогосподарських та дикорослих рослин; вивчення процесів просторової та вертикальної міграції хлорорганічних пестицидів; лабораторний метод – визначення фізико-хімічними, хімічними методами кількісних і якісних характеристик пестицидів у зразках ґрунту та рослин, відібраних у межах санітарних зон складів отрутохімікатів; розрахунково-статистичний метод математичного аналізу експериментальних даних –

обробка результатів аналітичних досліджень (Statistica 10, Biostat 2008). У роботі прийнято 5% рівень значущості ($p < 0,05$).

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунтових та рослинних зразках визначали у Львівському обласному державному проектно-технологічному центрі охорони родючості ґрунтів і якості продукції "Облдержродючість" за затвердженими методиками Міністерства охорони здоров'я (ДСТУ ISO 10382:2004) методом газорідинної хроматографії (ГРХ) на хроматографі "Кристал-2000" з детектором із захоплення електронів.

Біохімічні та фізичні показники якості зерна ячменю були визначені за допомогою приладу "Інфрапід – 61". Для порівняльних даних вміст загального азоту та білка в зерні було також визначено по К'ельдалю.

Математичну обробку результатів дослідження проводили методом дисперсійного аналізу на комп'ютері із використанням спеціального пакету програмного забезпечення Statistika та Agrostat.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні теоретичні положення дисертаційного дослідження, що визначають новизну отриманих наукових результатів, полягають у тому, що:

Вперше в умовах Західного Лісостепу України:

– досліджено забруднення ґрунтів санітарних зон складів отрутохімікатів хлорорганічними пестицидами ДДТ (і його метаболітами ДДЕ, ДДД) та ГХЦГ (і його ізомерами α -, β -, γ -ГХЦГ) та оцінено ступінь їх хімічної деградації;

– встановлено особливості міграції хлорорганічних пестицидів генетичними горизонтами темно-сірого опідзоленого ґрунту;

– досліджено особливості екстракції та транслокації хлорорганічних пестицидів біомасою дикорослих рослин та ячменем ярим.

Удосконалено: комплекс агротехнічних заходів для ремедіації ґрунтів, що включає використання органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням, який спричиняє прискорення деструкції залишків

пестицидів ДДТ (і його метаболітів ДДЕ, ДДД) та ГХЦГ (і його ізомерів α -, β -, γ -ГХЦГ) та зменшення їх кількості в ґрунтах і врожаї ячменю ярого.

Набули подальшого розвитку:

- методи моніторингу забруднення хлорорганічними пестицидами зон локального антропогенного впливу;
- інформація щодо локалізації і транслокації залишків ДДТ (і його метаболітів ДДЕ, ДДД) та ГХЦГ (і його ізомерів α -, β -, γ -ГХЦГ) у компонентах агробіогеоценозів.

Практичне значення одержаних результатів. Розширено сучасні уявлення щодо закономірностей міграції хлорорганічних пестицидів у ґрунті та особливостей їх надходження до культурних та дикорослих рослин. Встановлено, що без проведення попередніх ремедіаційних заходів забруднених ґрунтів, введення їх у загальне сільськогосподарське використання може бути причиною надходження хлорорганічних пестицидів до врожаю сільськогосподарських культур. Доведено, що проведення комплексу агротехнічних заходів з використанням органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням є ефективним способом деструкції небезпечних пестицидів.

Виробничою перевіркою підтверджено ефективність застосування різних систем удобрення, яке сприяло відновленню продуктивності деградованого темно-сірого опідзоленого ґрунту в умовах Західного Лісостепу України.

Окремі результати досліджень дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі Львівського національного аграрного університету під час викладання дисциплін «Агроекологія», «Екотоксикологія», «Кормовиробництво», «Моніторинг стану навколишнього середовища».

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним науковим дослідженням здобувача. Автором опрацьовано відповідну літературу, виконано весь обсяг польових та лабораторних досліджень, здійснено узагальнення та статистичне оброблення експериментальних

даних. Спільно з науковим керівником проведено вибір напрямку досліджень, сформовано висновки та опубліковано наукові праці. Всі наукові положення дисертації, що винесено на захист, опрацьовано безпосередньо дисертантом і за участі наукового керівника.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації та її результати обговорювались та отримали позитивні відгуки:

- на засіданнях вченої ради факультету агротехнологій та екології Львівського НАУ;
- на звітних наукових конференціях професорсько-викладацького складу, аспірантів Львівського НАУ (2010–2013 рр.);
- на Міжнародній науковій конференції: «Srodowiskowe zagrozenia zdrowia ludzi i zwierzat» у Західно-поморському технологічному університеті в Щецині (Польща, 2011 р.);
- на Міжнародній науково-практичній конференції «Шляхи забезпечення екологічної безпеки територій» у м. Луганську (2012 р.).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях, а також 3 тези доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та рекомендацій, списку використаних джерел (351 найменування, з них 85 – зарубіжних) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 175 сторінок машинописного тексту, з яких 127 сторінок займає основна частина. Дисертаційна робота містить 21 таблиці і 15 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ЗАБРУДНЕННЯ АГРОЕКОСИСТЕМ ЗАЛИШКОВИМИ КІЛЬКОСТЯМИ ПЕСТИЦИДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Національна безпека держави, поряд із гарантією політичної й соціальної стабільності, в значній мірі залежить від якості навколишнього природного середовища, яке останніми роками забруднюється, виснажується і деградує високими темпами [40, 131, 218, 318].

Проблема непридатних пестицидів гостро стоїть перед українським суспільством. З одного боку – це накопичені запаси отрутохімікатів на складах [236], що зберігаються не завжди у належному стані, з іншого – ті токсичні речовини (зокрема, стійкі органічні забруднювачі (СОЗ)), що надійшли у ґрунт при тривалому та безгосподарському використанню, без дотримання чинних правил, поводженні з пестицидами. Органічні ксенобіотики спричинили хімічну деградацію ґрунтів, що призвело до зміни функцій ґрунту як елемента природного середовища, кількісного та якісного погіршення його властивостей.

Нормальне функціонування складових частин екосистем Землі можливе тільки в збалансованій взаємодії всіх складових, проте турбуючись про таку ланку, як ґрунт, можна не втратити надії на виживання людства [133, 134, 163, 203, 251].

Ґрунти є акумуляторами великої кількості різних забруднювачів, які можуть включатися в процеси колообігу речовин в біосфері і як наслідок чинити токсичний ефект, який становить загрозу як для навколишнього середовища, так і для людини зокрема [6, 60, 112, 232, 315]. Найінтенсивнішого техногенного навантаження зазнає ґрунтовий покрив глибиною до 0,8 м. Це пов'язано з тим, що токсиканти в понаднормовій кількості акумулюються в ґрунті, а особливо у кореневмісному горизонті. Існує низка літературних джерел, які підтверджують, що ґрунти, а особливо глинисті й органічні колоїдні компоненти, які служать чудовим сорбентом

пестицидів та важких металів, можуть служити кінцевим або тимчасовим їх сховищем [56, 68, 150, 231, 274, 288].

Темпи втрат ґрунтової родючості та самих ґрунтів стали такими високими, що відомий ґрунтознавець Г. В. Добровольський [60] зазначає: серед величезної кількості ксенобіотиків, які надходять до ґрунту, реєструється тільки декілька десятків, а продукти їх перетворення – часто більш токсичні, ніж сама початкова речовина, взагалі ніяк не враховуються.

Для попередження масового забруднення ґрунтів пестицидами, невідкладним загальнодержавним завданням є опрацювання програми необхідних оздоровчих заходів у регіонах, де ця проблема набула загрозливих масштабів.

1.1. Забруднення довкілля агроценозів в Україні пестицидами

Україна є державою, у якій добре розвинутий аграрний сектор виробництва. Розвиток сільськогосподарського виробництва у минулі роки відбувався з використанням великої кількості хімічних засобів захисту рослин [106]. Застосування органічних і мінеральних добрив – це одна з основних умов підвищення врожайності сільськогосподарських культур, а також важлива ланка технології вирощування. Треба визнати важливу роль агрохімії в збільшенні виробництва продуктів харчування для людини та кормів для тварин, а також підвищенні ефективності сільськогосподарського виробництва в цілому. Але не можна не відмітити, що ті ж самі хімічні засоби внаслідок неправильного їх застосування можуть виявляти і виявляють негативний вплив на довкілля.

Майже в кожному колективному господарстві України знаходився спеціальний склад агрохімікатів, де зберігали мінеральні добрива та пестициди. Як відомо, навколо кожного складу виділяється санітарно-захисна зона (СЗЗ), ширина якої залежить від маси пестицидів, на яку розрахований склад [66, 194, 202]. В межах цих зон проводиться

перевантаження, перепакування та підготовка до застосування хімічних засобів. Наслідком довготривалої та безконтрольної експлуатації зазначених зон є забруднення ґрунтів токсичними речовинами різного роду, в тому числі і стійкими хлорорганічними пестицидами, у кількостях, що подекуди в десятки, а то й в сотні разів перевищують гранично-допустимі концентрації (ГДК) [5, 168]. Забруднений ґрунт, в свою чергу, є безпосереднім джерелом забруднення ґрунтів та ґрунтових вод прилеглих територій стійкими токсичними органічними сполуками шляхом водної та повітряної міграції, а також внаслідок ерозійних процесів та перенесення мігруючими видами тварин.

Протягом майже 40 років у світовому сільському господарстві широко використовували персистентні хлорорганічні пестициди. Серед них є супертоксиканти, а саме ДДТ і його метаболіти та ГХЦГ і його ізомери. Встановлено, що хлорорганічні пестициди проявляють мутагенний, тератогенний, ембріотоксичний, гонадотоксичний та канцерогенний ефекти [254, 277, 286, 287, 323, 338]. Вони знайшли широке застосування як інсектициди, акарициди, фунгіциди, фуміганти та у боротьбі проти переносників інфекційних захворювань. Viroj Wiwanitkit [344] зазначає, що застосування ДДТ відіграло вирішальну роль у боротьбі з переносниками таких хвороб, як тиф і малярія.

Зібрана нами інформація свідчить про те, що на складах Львівщини й України загалом зберігались пестициди різних хімічних класів речовин [69, 70, 85, 199]. При виборі переліку пестицидів для контролю в об'єктах довкілля ми виходили з об'ємів зберігання окремих класів сполук, їх стійкості та міграційної здатності. В рамках нашого дослідження вибрані найнебезпечніші та найстійкіші хлорорганічні сполуки. Вони становлять біля 80% від загальної кількості виготовлених промисловістю пестицидів. Це пояснюється тим, що хлорвмісні пестициди є дуже біоактивними, доступними і дешевими [5, 35, 114, 158]. Введення хлору в органічну сполуку надає їй біоактивності, яка проявляється в блокуванні важливих біологічних

процесів в мікроорганізмах, рослинах і тваринах, зокрема процесів фотосинтезу, клітинного ділення, впливають на дихання рослин і тварин, тому біоактивні хлорвмісні органічні сполуки дотепер масово використовують для виготовлення пестицидних препаратів, які застосовуються для боротьби з особливо небезпечними шкідливими та небажаними мікроорганізмами, рослинами, тваринами, комахами.

Значна територія України забруднена високими концентраціями пестицидів, які становлять загрозу для навколишнього природного середовища та здоров'я людей, оскільки ці токсиканти з ґрунту потрапляють у трофічні ланцюги та сільськогосподарську продукцію. Ще одним наслідком забруднення ґрунтів є послаблення процесів самоочищення ґрунтів. Як вважає Л. Г. Мельник [195] це підвищує загрозу накопичення хвороботворних організмів і створює ризик виникнення небезпечних хвороб.

Результати досліджень Э. И. Бабакина [10], Р. В. Галиулина [33], Е. И. Давидюка [57], Е. Г. Моложанова, Э. А. Рыбачковской, С. К. Дрича [179], В. О. Прокопова, Г. В. Чичковської, О. В. Зоріна [210], В. С. Путилина [211] та багатьох інших вчених показують, що токсичні речовини хлорорганічного складу виявляються більш ніж в 65% зразків ґрунтового покриву та підземних вод основних водоносних горизонтів, що створює небезпеку поширення онкологічних захворювань в Україні [23, 55, 159, 220, 347]. Слід підкреслити, що ґрунт є системою вразливою і неконтрольоване внесення в нього побічних продуктів приведе до його повного руйнування. В умовах, які склалися на сьогодні, ми можемо своїми неправильними діями за лічені роки, місяці і навіть дні знищити все те, що створювалося століттями.

Ситуація в Україні ускладнилася тим фактом, що держава через розпад структури Держагрохімічної служби втратила контроль над режимом постачання імпортованих препаратів і в країну на початку 90-х років було додатково ввезено препарати, багато з яких виявилися забороненими, і ще більше збільшило об'єми відходів пестицидів [63, 84, 316].

Сьогоднішня екологічна ситуація у Львівській області характеризується проблемами, які виникли десятки років тому назад [54]. Отже, першочерговим завданням державних структур області є ліквідація наслідків уже нанесених екологічних збитків.

Міністерство аграрної політики та продовольства України збило дані щодо місцезнаходження складів агрохімікатів та приблизної кількості непридатних пестицидів, які слід ліквідувати або утилізувати. На території України нині налічується 147 великих складів державного підпорядкування та 4976 сховищ у господарствах різних форм власності, в яких зберігається близько 21 тис. т непридатних пестицидів, зокрема близько 2 тис. т ДДТ [85, 203, 227, 257].

У наш час ситуація лише погіршується. Часто санітарно-захисні смуги відсутні, або ними нехтують, а ґрунти, що перебувають у сільськогосподарському використанні, забруднені комплексом токсикантів, повний якісний склад яких важко оцінити. Не зважаючи на існуючі вимоги щодо експлуатації санітарно-захисних зон складів агрохімікатів більшість прилеглих полів у Львівській області перебувають у сільськогосподарському використанні [69, 70, 313].

В Україні з понад 20 тис. т непридатних і заборонених до використання пестицидів значна частина належить до 1-го та 2-го класів небезпеки [307, 312]. За даними ФАО кількість непридатних пестицидів у нашій країні може досягати 30 тис. т, що перевищує сумарні “запаси” таких небезпечних відходів для всього Африканського континенту [298].

У Львівській області затверджено Регіональну програму з безпечного поводження із забороненими і непридатними для використання в сільському господарстві пестицидами на 2005-2010 роки (рішення сесії Львівської обласної Ради № 377 від 23.06.2005 р.). Згідно з програмою, їх знешкодження здійснюється у тих районах і місцях, де токсичні речовини приносять очевидне забруднення довкілля та є загрозою для здоров'я людей [82, 209, 217].

Стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) як клас речовин, до якого входять хлорорганічні пестициди (ХОП) та поліхлоровані дибензо-*p*-діоксини, або діоксини (ПХДД) є псевдоестрогенами (гормономіметиками) [5, 207]. Програмою ООН з навколишнього середовища (ЮНЕП) і ВООЗ проблему забруднення цим класом речовин визнано як таку, що має пріоритетне значення для забезпечення стабільності та безпеки навколишнього природного середовища. Небезпека цих речовин настільки велика, що відносно стійких органічних забруднювачів 22 травня 2001 року було прийнято Стокгольмську конвенцію, яку підписали та ратифікували 127 країн світу, у тому числі й Україна. Цим документом ООН забороняє чи обмежує використання так званої “брудної дюжини” найтоксичніших хімічних речовин. Хімікатами «нон грата» стали 9 видів пестицидів. Конвенція зобов’язує припинити виробництво та використання ХОП і мінімізувати надходження до навколишнього природного середовища стійких органічних забруднювачів. Таким чином, незважаючи на заборону та обмеження використання хлорорганічних пестицидів, велика їх кількість продовжує циркулювати в об’єктах довкілля, піддаючись горизонтальній, вертикальній міграції, трансграничному переносу повітряними масами та мігруючими видами, завдаючи шкоди здоров’ю не лише теперішньому, але й майбутнім поколінням. Стаття 11 Конвенції передбачає проведення на національному рівнях наукових досліджень щодо СОЗ, вивчення їх міграції й трансформації у довкіллі та впливу на здоров’я людини [239, 322, 340].

Істотна частина забруднених токсикантами-ксенобіотиками земель використовується в сільському господарстві. Більшість науковців (Е. Р. Заец [80], А. А. Дубініна [163], Л. І. Моклячук [221], С. Д. Мельничук [222, 223], І. В. Мудрий [183], Р. В. Петрук [202], М. Г. Проданчук [208], М. С. Соколов [231], С. А. Черних, С. В. Ткаченко [261]) вважають, що такі ділянки можуть стати джерелами забруднення харчових продуктів і подальшого поширення токсичних речовин у довкіллі з вітровою та водною ерозіями або вимивання у ґрунті воді. Рослини відіграють вирішальну роль у забрудненні

трофічних ланцюгів токсикантами через первинне накопичення до надходження в організм тварин чи людини. Згідно з даними ВООЗ, 30-40% злоякісних онкологічних захворювань спричинено неякісним харчуванням, тобто близько 25-81 млн випадків захворювань щороку зумовлено споживанням забруднених токсикантами харчових продуктів [21, 55, 57, 77, 91, 169].

Хоча на сьогоднішній день з території України продовжується вивезення некондиційних пестицидів з метою їх подальшого знешкодження закордоном, фінансоване Міністерством екології та природних ресурсів України з Державного фонду охорони навколишнього природного середовища, варто пам'ятати, що ділянка ґрунту, де тривалий час зберігали агрохімікати, перетворюється на вторинне джерело забруднення навколишнього природного середовища. Це вказує на необхідність детального вивчення таких осередків з метою запобігання подальшого поширення стійких органічних забруднювачів.

Відповідно до досліджень Голубця М. А. [44, 45] відзначено, що сільське господарство є найвитривалішим і залишається найпотужнішим чинником трансформації наземних екосистем і плівки життя загалом. Зміни в природному середовищі під впливом господарської діяльності людства, дисгармонія між економічними потребами і можливостями їх задоволення стали об'єктивним стимулом до пошуку способів порятунку від сучасних екологічних криз і катастроф та майбутніх глобальних потрясінь.

Автором підкреслено, що на сьогодні нема фундаментальнішої концепції для проектування еталонних систем майбутнього ніж концепція сталого розвитку, та визначається як форма взаємодії суспільства і природи, при якій забезпечується виживання людства та збереження навколишнього середовища, нинішні покоління забезпечують свої життєві потреби, не позбавляючи майбутні покоління можливості також задовольняти власні потреби. Питаннями екологічно збалансованого ресурсного виробництва в контексті проблем сталого розвитку займалися такі провідні вчені, як

Ю. Одум [191, 192], Н. Ф. Реймерс [213, 214], Патица В. П. [196], зазначають, що всі екологічні проблеми укладаються в добре відомі всім закони Баррі Коммонера: «Відомо, що сила будь-якого закону – в тому, що ніхто не може безкарно його порушувати». Він покликаний застерегти людину від необдуманого впливу на окремі частини екосистем, що може призвести до непередбачених наслідків.

Аналіз існуючих підходів стосовно вирішення екологічних проблем у Львівській області і в державі в цілому показує, що головним важелем має стати законодавча база, яка б забезпечила дотримання встановлених нормативів, та екологічна свідомість людей по відношенню до використання компонентів природного навколишнього середовища.

1.2. Стійкі хлорорганічні пестициди і деградація агроекосистем

Застосування хімічних засобів захисту рослин для отримання високих врожаїв сільськогосподарських культур призводить до забруднення агроекосистем токсичними речовинами, небезпечними для життя живих організмів, включаючи і людину. Проявляючи токсичність щодо живих організмів, вони здатні поширюватися далеко за межі свого початкового місцезнаходження та мігрувати трофічними ланцюгами. Загально визнано, що найбільш стійкими серед них є стійкі хлорорганічні сполуки, що здатні тривалий час перебувати у навколишньому середовищі у незмінному стані, зберігаючи свої токсичні властивості. У результаті накопичення стійких пестицидів у ґрунтах, природних водах, атмосфері можуть відбуватися глибокі і незворотні порушення циклів біологічного кругообігу, а також зменшення біопродуктивності ландшафту [11, 113, 121, 128, 266]. Їх залишкові кількості виявляють у ґрунтах через багато років після застосування навіть у рекомендованих дозах. В. Ейхлер [77] вважає, що вплив пестицидів, оскільки нема знань про механізм їхньої дії, становить для людини значно більшу небезпеку, ніж радіоактивність [345].

За хімічною природою ХОП – це хлорпохідні циклічних вуглеводнів з середньою або високою токсичністю, що мають великі періоди напіврозкладання, а їх стійкість до деградації підвищується із збільшенням атомів хлору [165, 212, 277, 287, 320, 342]. Всі ХОП – відносно нерозчинні у воді, зберігаються у ґрунті та донних відкладеннях, здатні переміщуватись трофічними ланцюгами, максимально впливаючи на хижаків, що є їх кінцевою ланкою, накопичуватись у тканинах безхребетних та хребетних організмів [14, 163, 321].

Результати досліджень Л. І. Булик [16], К. К. Врочинського [31], В. С. Путилина [211], М. С. Соколова [232] та багатьох інших вчених вказують, що збільшення вмісту ХОП на декілька порядків величини у кінцевих ланках ланцюгів живлення відбувається завдяки здатності до біоконцентрування. У водоймах ХОП мігрують у ланцюзі: вода – донні відклади – безхребетні – хребетні. Забруднюючи прісні та морські води і накопичуючись у мулі, водних рослинах, фіто- і зоопланктоні, бентосних організмах, рибі та інших гідробіонтах, трофічними ланцюгами вони надходять до людини як споживача риби та нерибних продуктів річкового та морського промислу [321].

Особливістю хлорорганічних пестицидів є їх надзвичайна стійкість в об'єктах довкілля: вони практично не розкладаються під дією температур, інсоляції, вологи та інших факторів зовнішнього середовища [315, 316, 325, 330, 341]. Ця група препаратів має виражену кумулятивну здатність в жирових тканинах живих організмів, цитогенетичну активність та ембріотоксичні властивості [266, 322, 324, 342, 343]. У ґрунті пестициди сорбуються ґрунтовим вбирним комплексом зв'язуються гумусом, розподіляються вздовж профілю, трансформуються мікроорганізмами, виносяться поверхневим та ґрунтовим стоком, а решта надходить до рослин [7, 8, 19, 86, 89, 103].

Як відомо, хлорорганічні пестициди надзвичайно стійкі в кислому середовищі, але розкладаються при дії лужних агентів. За літературними

даними застосування хімічних меліорантів на сільськогосподарських угіддях протягом багатьох років нормою в середньому 6 т/га (2 кг/т ґрунту) сприяє отриманню екологічно безпечної продукції [18, 49, 246, 341]. При вапнуванні також активізується розклад залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів, ймовірно через збільшення біодоступності їх для мікроорганізмів. Анаеробна деградація призводить до утворення досить нестійкого метаболіту ДДД, здатного досить швидко перетворюватись в нетоксичні сполуки. Аеробна деградація веде до утворення надзвичайно стійкого метаболіту ДДЕ, період напіврозпаду якого деякі вчені визначають як 190 років [1, 176, 181].

За результатами дослідження К. Домша [288], пестициди зменшують кількість мікроорганізмів, а інколи приводять до повного їх зникнення. Високу чутливість мікроорганізмів ґрунту до дії пестицидів використовують як показник екологічного моніторингу [6, 145, 283].

За даними ряду авторів – Л. І. Бублик [13 – 17], В. Ф. Ладоніна [129], А. А. Нуржанової [189, 190] швидкістю деградації пестицидів можна керувати, застосовуючи комплекс агротехнічних заходів, які передбачають науково обґрунтований обробіток ґрунту, системи сівозміни та застосування мінеральних і органічних добрив разом із комплексом засобів захисту рослин. Підбір оптимальних співвідношень та доз мінеральних добрив дозволяє не тільки забезпечити необхідну біологічну ефективність, але й створити умови безпечного використання пестицидів.

1.3. Основні джерела і шляхи надходження пестицидів та їх метаболітів у навколишнє середовище

Проблема охорони довкілля та екологічно чистої продукції є одним з головних у сільськогосподарському виробництві. Однак у сучасних інтегрованих системах захисту рослин, які забезпечуються управлінням внутрішньо- та міжпопуляційними взаємовідносинами між організмами в

агробіоценозах, провідним є хімічний метод. Ця тенденція на тривалий час збережеться в майбутньому, оскільки науково обґрунтоване застосування пестицидів, порівняно із іншими засобами захисту від шкідливих організмів, забезпечує його високу біологічну та економічну ефективність [1, 122, 141, 142, 148, 151].

Важливою екологічною проблемою є проблема складів, на яких зберігалися стійкі органічні пестициди. Пестициди можна переробити чи вивезти за кордон, але напівзруйновані склади залишаються. Вони, як правило, містять залишки некондиційних, непридатних токсичних пестицидів. Території навколо складів забруднені органічними ксенобіотиками. Основним шляхом їх надходження до організму людини є вживання продуктів, що містять пестициди.

За даними часткової інвентаризації 2009–2010 рр., проведеної в Україні Міжгалузевим центром пестицидів та рядом міністерств, близько 30% сільськогосподарських підприємств мають повністю зруйновані склади для зберігання отрутохімікатів, а 20% – пестицидів зберігаються просто неба. Більшість складів не відповідає санітарним вимогам [59, 83, 93, 188]. Отже, на даний час токсиканти в більшості випадків зберігаються в спорудах, що руйнуються, а в окремих випадках – під відкритим небом у мішках, контейнерах або просто насипом. Більшість складів, на яких зберігаються пестициди є в незадовільному стані або не використовуються за призначенням. До основних недоліків належать: неправильне планування та взаємне розміщення приміщень, їх недостатня площа та вентилявання, відсутність ізольованого приміщення для пестицидів, внутрішньої обробки будівель, покриття території складів і під'їзних шляхів, сантехобладнання (або недостатнє забезпечення ним), а також рекомендацій щодо конструктивних особливостей тари і розміщення тарних місць для кожного із препаратів [66, 195, 202, 221]. Отже, ці склади служать джерелом забруднення довкілля стійкими органічними забруднювачами.

Хлорорганічні пестициди відносяться до основних забруднюючих сполук, за якими необхідне постійне спостереження в усіх ланках навколишнього середовища.

У своїх працях Л. И. Медведь [155, 156] зазначає, що перша особливість пестицидів порівняно з хімічними сполуками іншого призначення – це неможливість запобігання їх циркуляції в біосфері. Значна їх кількість виноситься повітряними потоками у верхні шари атмосфери. Вони здатні циркулювати навколо земної кулі і потрапляти з опадами на землю. Пестициди – хімічні сполуки, призначені для знищення живого організму, в чому полягає їх друга особливість. Маючи біологічну активність, вони потенційно небезпечні для живої природи і здоров'я людини. Для знищення шкідливих організмів встановлено науково обґрунтовані норми витрат препаратів, які не можна змінювати. Це – третя особливість пестицидів. Четверта особливість – це контакти значних мас населення з пестицидами у зв'язку з їх глобальною циркуляцією і наявністю залишків у продуктах харчування.

Накопичення непридатних пестицидів на складах господарств різко погіршує умови праці на цих об'єктах і збільшує їх небезпеку як джерела забруднення отрутохімікатами довкілля. Нині в межах санітарно-захисних зон (СЗЗ) складів часто ведеться господарська діяльність людей. Враховуючи те, що ніхто попередньо не досліджував вміст пестицидів у ґрунтах санітарно-захисної зони, існує вірогідність отримання забрудненої сільськогосподарської продукції.

1.4. Властивості хлорорганічних пестицидів

Відомо, що засоби хімічного захисту рослин (пестициди) – речовини токсичні, проте їх свідомо застосовують для боротьби проти збудників захворювань, шкідників та бур'янів. Л. І. Бублик, А. А. Шамшурин, Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski [14, 15, 264, 325] відзначають, що

більшість їх виявляє мутагенну, канцерогенну, тератогенну і алергенну активність, тому питання трансформації і біодеградації пестицидів в агроекосистемах є надзвичайно актуальним.

За стійкістю в об'єктах зовнішнього середовища пестициди поділяються на дуже стійкі (час розкладу на нетоксичні компоненти більш як 2 роки), стійкі (0,5-2 роки), помірно стійкі (1-6 місяців), малостійкі (1 місяць) [240, 273]. Відповідно до гігієнічної класифікації ХОП відносяться до стійких та дуже стійких препаратів, які знаходять в навколишньому середовищі через десятки років після використання. Препарати ХОП накопичуються в ґрунті, продуктах рослинного та тваринного походження, відкладаються в жирових тканинах людини. Специфічною особливістю ряду ХОП є збільшення концентрації при передачі по біологічними ланцюгами [1, 115, 286, 322] та стійкість до дії факторів навколишнього середовища: температури, вологи, мікробіологічної деструкції, тощо [170].

Потрапляючи у ґрунт, пестициди змінюються або розкладаються, в основному, у результаті фізико-хімічних і біохімічних процесів, а також внаслідок мікробної деструкції і поглинання вищими рослинами [6, 35, 38, 255, 288].

1.4.1. Токсикологічна характеристика ДДТ та його метаболітів

ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-біс-(4-хлорфеніл)етан] [169] є пестицидом, що найбільш широко використовували у різних країнах. Так, в 1972 р. його використання, починаючи з 1950 р., складало 4,5 млн т.

ДДТ являє собою білу кристалічну речовину, яка має температуру плавлення 108,5–109°C, температурою кип'ятіння при 133,3 Па 185°C. Добре розчинний в органічних розчинниках: ароматичних вуглеводнях, кетонах, складних ефірах, галогенопохідних вуглеводнях і т. д. Технічний препарат містить 75–76 % активної речовини і 24–25% добавок інертного наповнювача (талька, білої глини). В природних умовах дуже стійка речовина,

накопичується в навколишньому середовищі, жирових тканинах тварин і в молоці.

Хімічні властивості ДДТ визначаються наявністю в його молекулі ароматичних кілець та трихлорметильної групи. Чистий 4,4' -ізомер ДДТ термічно стійкий, який володіє вираженою інсектицидною активністю. Його розкладання починається при температурі 195°C [277, 287]. Надзвичайно низькі леткість та водорозчинність ДДТ (в 1 л розчиняється 0,001 мг ДДТ) є причиною його високої стійкості у ґрунтах та донних відкладеннях [10, 253].

Технічний ДДТ складається з 4,4'-дихлорфенілтрихлоретану (4,4'-ізомер, 75–76%), а також з 2,4'-дихлорфенілтрихлоретану (2,4'-ізомер \approx 20%) і невеликої кількості інших сполук [160]. У воді практично не розчиняється (1,2–5,5 мкг/л при 25°C; нелеткий – тиск насиченої пари $0,2 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст. при 20°C).

Внаслідок розпадань 4,4'-ДДТ, зазвичай, утворюються дві інші речовини: 1,1-дихлор-2,2-біс(4-хлорфеніл)етан (ДДД) та 1,1-дихлор-2,2-біс(4-хлорфеніл)етилен (ДДЕ) [160, 255]. Ці речовини присутні як забруднювальні домішки у препаратах ДДТ. Їх фізичні та хімічні властивості є аналогічними властивостями ДДТ, проте вони відзначаються ще більшою стійкістю у довкіллі порівняно власне з ДДТ. Щодо їх екологічно обґрунтованого регулювання та видалення, то вміст ДДЕ та ДДД слід вважати еквівалентним концентрації ДДТ.

ДДТ належить до групи стійких органічних забруднювачів (СОЗ) – найнебезпечніших забруднювачів довкілля, що об'єднані Стокгольмською конвенцією у так звану “брудну дюжину”. Основними характеристиками СОЗ є стійкість до хімічного та біологічного розкладу, міграція трофічними ланцюгами та у глобальному масштабі, розчинність у жирах, здатність до кумуляції, негативний вплив на живі організми (мутагенний, ембріотоксичний та канцерогенний ефекти) [254, 277, 286, 287, 341, 348].

Добре розчинний в органічних розчинниках. Розкладанню ДДТ сприяє лужна реакція ґрунтового розчину, іони заліза, деякі ґрунтові мікроорганізми

та інші фактори [7, 21, 49, 159]. У об'єктах довкілля та живих організмах відбувається метаболізм ДДТ з утворенням стійких метаболітів ДДЕ (4,4'-дихлордифенілдіхлоретилен) та ДДД (4,4'-дихлордифенілдіхлоретан): ДДТ в анаеробних умовах розкладається швидше, ніж в аеробних, що обумовлено різним механізмом розкладення.

Нині ДДТ визнаний виключно токсичним препаратом. Токсична доза ВООЗ для живих організмів складає 10–15 мг/кг, а для найбільш чутливих – 6 мг/кг [168, 236, 254]. Смертельна доза для людини при надходженні в організм – 70–85 мг/кг [160]. ГДК_{ДДТ} у ґрунті – 100 мкг/кг, у воді побутового призначення – 0,002 мг/л. У зерні хлібних злаків – 0,02, у ягідних соках для дитячого харчування – 0,005 мг/кг [59, 163]. На прикладі рослин, Нуржанова А. А. [190] показала, що наявність у ґрунті 4,4-ДДЕ навіть у межах ГДК викликає високий рівень хромосомних мутацій у соматичних клітинах.

Раніше вважали, що ДДТ не здатний рухатися у глибокі шари ґрунту через його низьку розчинність у воді. Проте, результати досліджень останніх років свідчать про значний рух ДДТ профілем ґрунту [10], пояснюючи це комплексоутворенням у ґрунтових розчинах [104]. Завдяки високій персистентності ДДТ такий значний фон у об'єктах довкілля зберігатиметься ще не одне десятиріччя [1, 274, 278, 286, 292, 300].

1.4.2. Токсикологічна характеристика гексахлорциклогексану та його ізомерів

Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) – є сумішшю чотирьох оптичних ізомерів (α , β , γ та δ), які відрізняються між собою своїми фізико-хімічними властивостями [34] та володіє широким спектром інсектицидної дії. У зв'язку з цим він є найпоширенішим серед препаратів свого класу. Молекула ГХЦГ існує у вигляді 8 стереоізомерів у залежності від просторової орієнтації атомів хлору [160]. Від 70-х рр. ХХ ст. застосування суміші ізомерів ГХЦГ в

Україні заборонено. Вчені відзначають, що завдяки різній просторовій орієнтації атомів хлору у молекулах (аксіальній і екваторіальній) ізомери ГХЦГ відрізняються за фізичними властивостями та персистентністю. Проте залишки ізомерів ГХЦГ забруднюють довкілля донині, свідченням чого є численні публікації [176, 270, 275, 312, 323].

ГХЦГ – галогенпохідне ациклічних вуглеводнів, за зовнішнім виглядом – жовтувато- або ясно-сіра кристалічна речовина із запахом цвілі. Молекулярна маса – 290,9. Дуже чисті препарати ГХЦГ без запаху, леткість при 20° і 760 мм рт. ст. $2,5 \times 10^{-4} - 2,9 \times 10^{-7}$ мг/л, тому можуть надходити в атмосферу у значних кількостях. Температура плавлення ізомерів – 88 – 309°С, добра розчинність у воді при 20-25°С – 5-10 мг/л обумовлює його надходження у ґрунтові води, а також процес вимивання з ґрунту у водойми.

Головним діючим інсектицидним компонентом є γ -ізомер, відомий під промисловою назвою ліндан (за інсектицидністю він перевершує всі інші ізомери в 50–10000 разів), що складає в препараті близько 10–15% у суміші ізомерів. γ -ізомер ГХЦГ – білий кристалічний порошок з температурою плавлення – 112,8°С. Стійкий у воді, на повітрі, до дії світла і кислот. При високих температурах ГХЦГ розкладається з утворенням трихлорбензолу та хлористого водню. При температурі 50°С через 8 днів випаровується 75% технічного ГХЦГ. Найбільш стійким є β -ізомер, що обумовлено розміщенням атомів хлору в екваторіальній конформації [165, 169, 240].

Завдяки різній просторовій орієнтації атомів хлору у молекулах (аксіальній і екваторіальній) ізомери ГХЦГ відрізняються за фізичними властивостями та персистентністю. Препарат краще розчинний у воді і тому у значно більших кількостях у порівнянні з ДДТ надходив у ґрунтові води і вимивався з ґрунту у водойми [164]. При тривалому застосуванні γ -ГХЦГ його залишкові кількості у ґрунті виявляли через 1–4,5 роки [3, 75, 107, 259]. Сучасні дослідники наводять дані, що свідчать про актуальність проблеми забруднення довкілля похідними ГХЦГ на рівні з ізомерами та метаболітами ДДТ [33, 103, 342].

Важливо відмітити, що процес деструкції ізомерів ГХЦГ може відбуватися в аеробних і в анаеробних умовах. Всі ізомери по різному піддаються мікробній деградації. Відносна стійкість деяких з них зумовлена різною орієнтацією атомів хлору в молекулі ГХЦГ. Розкладанню ГХЦГ сприяє лужна реакція ґрунтового розчину [104, 171, 198], діяльність мікроорганізмів.

На сьогодні відомо, що механізм токсичної дії ізомерів ГХЦГ полягає в індукції оксидативного стресу в живій клітині завдяки запуску вільнорадикального окиснення біополімерів за участю супероксид-аніонів. Токсичність ГХЦГ також пов'язана із зміною проникності фосфоліпідних мембран для іонів Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , що викликає порушення генерації трансмембранного потенціалу і, як наслідок, АТФ-азної і фосфокіназної активностей, що спричиняє енергетичне виснаження клітини [103].

Організації світового рівня в галузі охорони здоров'я і захисту довкілля, такі як Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), United States Environmental Protection Agency (USEPA), а також програма International Programme on Chemical Safety (IPCS), стверджують, що ізомери ГХЦГ поступово отруюють підземні води і ґрунти і, завдяки здатності пестициду швидко накопичуватися в біологічних об'єктах, їх високій токсичності для імунної, нервової, репродуктивної систем органів створюють серйозну загрозу здоров'ю людей у глобальному масштабі [108, 261, 268, 322, 351].

1.5. Характер розподілу стійких органічних ксенобіотиків у ґрунтах та їх трансформація

Особливості міграції, детоксикації та метаболізму пестицидів різняться як для різних об'єктів довкілля, так і у межах одного об'єкта [232, 250]. Як правило, найбільшою персистентністю засоби захисту рослин володіють у ґрунті. Л. А. Головлева [41, 42], Н. Д. Ананьева, Г. К. Тюрюканова [6]

відмічають, що на поведінку пестицидів у ґрунтовому покриві впливає комплекс абіотичних та біотичних чинників і виокремити переважаючий вплив одного або декількох з них практично не можливо. Ґрунтові процеси відіграють провідну роль у розкладанні пестицидів і у водному середовищі.

Соколов М. С., Павлова А. В. та інші дослідники [232, 238] наводять видовий склад флори і фауни, зокрема ґрунтової мікрофлори, як важливі фактори детоксикації пестицидів. Зокрема, розкладу ДДТ сприяють лужна реакція ґрунтового розчину, світло, УФ промені, деякі ґрунтові мікроби та інші фактори. Дія факторів, що сприяють розкладу ДДТ, посилюється з переходом від автоморфних ґрунтів до напівгідроморфних.

На рис. 1.1 на прикладі ґрунтового середовища показано, що хімічні засоби захисту рослин трансформуються та розкладаються переважно під впливом фізико-хімічних процесів, мікробіологічної детоксикації, акумуляції та деградації вищими рослинами [7].

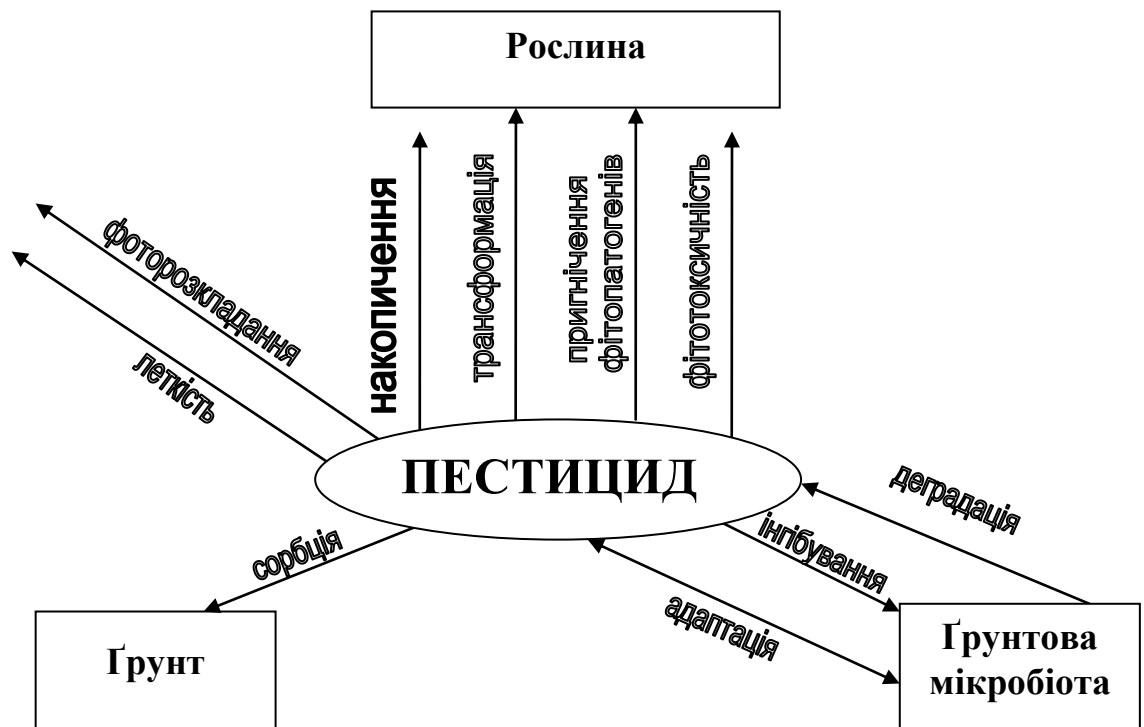


Рис. 1.1. Схема процесів перетворення і взаємодії пестицидів у ґрунті [7]

Пестициди та їх метаболіти перебувають у ґрунті в лабільному стані з усіма трьома його фазами. Будучи складовою частиною так званої “рухомої”

фази ґрунту, ці сполуки підлягають просторовому перерозподілу у горизонтальному та вертикальному напрямках. Латеральна та вертикальна міграція біоцидів відбувається під дією молекулярної дифузії з капілярною вологою, низхідної течії гравітаційної води, ексудації кореневою системою рослин, у результаті дифузії з ґрунтовим повітрям, у процесах сорбції та десорбції, переміщенні розчинів, емульсій, суспензій [9, 227, 228, 258]. Десорбція пестициду із ґрунтово-вбирного комплексу визначається іонно-обмінними реакціями, температурним фактором, вологістю ґрунту і суттєво залежить від природи препарату. На значні відстані пестициди переміщуються під дією виникаючого після дощу або зрошення потоку гравітаційної води [237]. ДДТ мігрує переважно у вигляді водної суспензії [43, 104].

У результаті розкладання пестицидів у ґрунті з'являються продукти їх часткової трансформації, які, як і вихідні сполуки, можуть бути закріплені в ґрунті з різним ступенем міцності зв'язку [9, 105, 121]. Токсиканти, зв'язані по типу хемосорбції з органічною речовиною, гідроксидами і деякими мінеральними компонентами ґрунту, здатні тривалий час зберігатися у ґрунті у незмінному стані [230]. При зв'язуванні пестицидів з органічною речовиною ґрунту відбувається зниження їх токсичного впливу на рослини, ґрунтові організми і водночас гальмування деградації токсикантів за рахунок зменшення їх доступності рослинам та мікроорганізмам [6, 8, 43, 74, 88, 121]. При дослідженні зв'язування гумусом ДДТ виявлено залежність цього процесу від рН іонної сили, концентрації кальцію, вмісту та виду органічної речовини. Зв'язування ДДТ розчинними гумусовими речовинами збільшує його "розчинність" на порядок, забезпечуючи рухомість органічними горизонтами ґрунту. Висока сорбційна здатність гумусових сполук по відношенню до пестицидів визначається наявністю активних функціональних груп (карбокисильні, фенольні і спиртові гідроксили, аміногрупи тощо) та їх колоїдною природою [71, 119, 204, 240].

Дослідження процесів міграції хлорорганічних пестицидів у ґрунті за імпактного типу забруднень є вкрай необхідним, оскільки отримана інформація надасть можливість прогнозувати час виведення пестицидів із ґрунту і, відповідно, отримати якісну продукцію. Проте на даний час залишається ще цілий ряд невивчених питань стосовно рівнів та оцінки вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у системі “ґрунт-рослина”; немає розроблених заходів щодо повного обмеження надходження токсикантів до рослин.

Основоположник вчення про гігієну застосування пестицидів, академік Л. І. Медвідь [155, 156] сформулював чотири їх особливості. Перша особливість пестицидів порівняно з речовинами іншого призначення – невідтворюваність циркуляції у біосфері. Речовина перебуває у навколишньому середовищі до повного розпаду. Друга особливість полягає в тому, що пестициди – хімічні речовини, призначені для знищення живого. Пестициди можуть бути небезпечними не тільки для шкідливих комах, збудників хвороб рослин, бур’янів, а й для корисної флори та фауни і здоров’я людини – це їх третя особливість. Четверта особливість – контакти великої маси населення з пестицидними препаратами у зв’язку з їх циркуляцією в навколишньому середовищі та ймовірним попаданням у продукти харчування.

Збереження хлорорганічних пестицидів у ґрунті визначається рядом факторів, серед яких найбільш важливими слід вважати характер ґрунту (кислотність, структура, ступінь мінералізації), метеорологічні умови (температура, кількість опадів), склад мікрофлори та ін. Тривале перебування хлорорганічних пестицидів в ґрунті призводить до появи їх в культурних рослинах. Ерозія ґрунту супроводжується розповсюдженням хлорорганічних пестицидів та їх метаболітів та потраплянням на території, що раніше не піддавались обробці.

Вивчено, що хлорорганічні пестициди відносяться до надзвичайно стійких органічних забруднювачів довкілля. Процес перетворення ХОП

передбачає утворення продуктів метаболізму (ДДЕ, ДДД), які є не менш стійкими та токсичними речовинами. Швидкість розкладу пестицидів визначається умовами, в які потрапляє речовина (грунтове середовище, природно-кліматичні умови).

1.6. Ріст і розвиток рослин на забруднених залишковими кількостями пестицидів ґрунтах

Взаємодія пестицидів з навколишнім природним середовищем проявляється у формі процесів розподілення, накопичення (акумуляції), перетворення (трансформації, метаболізму), деградації (деструкції, мінералізації) і міграції сполук. Їх залишки чи продукти метаболізму можуть накопичуватися в об'єктах навколишнього середовища.

Інсектициди, як і інші штучно синтезовані хімічні речовини, відносяться до ксенобіотиків, які при надходженні в екосистему втручаються в природний кругообіг речовин [76, 259]. Так відомо, що крім своєї прямої дії – знищення шкідників сільськогосподарських культур, інсектициди діють і на саму рослину, впливаючи на фізико-хімічні властивості протоплазми, на клітинний обмін речовин, на ріст і розвиток рослин.

Виходячи з літературних джерел [26, 39, 252], характер розподілення та локалізації інсектицидів в рослині визначає відмінності в напрямку та швидкості трансформації (перетворень) хімічних сполук. Більшість дослідників вважає, що в трансформації „поверхневих” накопичень надається перевага абіотичним факторам; в трансформації „абсорбованих”, в основному – біотичним факторам під дією певних ферментних систем. Але метаболізм клітини, а значить і всієї рослини, являє собою цілісну систему, а не просто сукупність ферментативних реакцій, роз'єднаних у просторі і в часі. Різні види рослин володіють неоднаковою здатністю поглинати і накопичувати пестициди, так як мають різні фізіолого-біохімічні захисні механізми, що перешкоджають надходженню токсикантів. У зв'язку з цим на

одному і тому ж ґрунті можна отримувати від однієї культури придатну для споживання продукцію, а від іншої – небезпечну для здоров'я. Екологічно безпечний урожай зернових культур формується при вмісті пестицидів в ґрунті менше 0,5 МДР [84, 149, 157, 257, 275].

Толерантність рослин до дії на них пестицидів визначається цілим рядом ознак: фізіологічними особливостями культури, умовами вирощування, забезпеченістю елементами живлення, періодом фенофази, глибиною проникнення коренів, тривалістю вегетаційного періоду, освітленістю, вологістю, температурою [20, 38, 140, 182, 200, 233].

1.7. Ремедіація ґрунтів – ефективний екобезпечний метод зниження токсичного впливу хлорорганічних пестицидів на довкілля

Очищення ґрунтів від залишкових кількостей пестицидів – доволі складний процес, що обумовлюється великим різноманіттям типів ґрунтів та концентрацій пестицидів у ньому. Пестициди належать до різних класів хімічних сполук і методи знешкодження пестицидів повинні бути засновані на їх хімічних властивостях [29, 47, 79, 136, 161, 244].

Основні положення та пріоритетні напрямки розвитку системи поводження з непридатними пестицидами визначаються такими факторами: 1) ступенем небезпечності стійких органічних забруднювачів для людини та довкілля; 2) технологією та економічною можливістю реалізації заходів та засобів поводження з небезпечними токсикантами, тобто наявність відпрацьованих технологій, можливість відповідних капіталовкладень, енергетичні затрати, тощо; 3) ресурсною цінністю непридатних пестицидів, як сировини вторинної переробки.

Основними критеріями оцінки можливості практичної реалізації будь-якої технології переробки стійких органічних ксенобіотиків є: відповідність діючим нормативам екологічної безпеки, мінімальний ризик для персоналу

та населення, мінімальне відчуження земель, відсутність зовнішніх ознак, здатних викликати занепокоєння оточуючого населення [234, 235, 242].

5-7 червня 2003 року в Україні в Києві проведено 7-й Міжнародний Форум з пестицидів та стійких органічних забруднювачів, спільно організований міжнародною асоціацією з пестицидів та хімікатів (Данія), Національним аграрним університетом України, Федеральним агентством з охорони оточуючого середовища (Німеччина) та центром стабільного розвитку та екологічних досліджень при сприянні Комітету Верховної Ради з питань екологічної політики, природокористування та ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи, Кабінету Міністрів, Міністерства аграрної політики України та Міністерства екології та природних ресурсів України. На Форумі розглядалися питання з проблем глобального забруднення довкілля залишками пестицидів, а також шляхи їх вирішення.

Для знешкодження ґрунтів, забруднених стійкими органічними ксенобіотиками, у світі використовуються різні способи: фізичні, хімічні та мікробіологічні. Та всі вони потребують великих капіталовкладень. Існує два основних способи очищення забруднених ґрунтів: перший полягає у знезараженні безпосередньо на місці його перебування, тобто без видалення ґрунту (так звана технологія «on-site»), а другий – видалення ґрунту та його подальша обробка (технології «off-site») [72, 206, 256, 299].

Найефективнішим методом реабілітації ґрунтів [130, 132] вважається видалення забруднених ґрунту та порід з наступною утилізацією й захороненням їх на спеціальних полігонах, а також засипання утвореного простору потенційно нешкідливою гірською породою. Цей метод є доволі трудомісткий і дорогий. Його можна здійснити у разі, коли поблизу розташовані екологічно надійні полігони для захоронення забруднених ґрунтів і забрудненої підстилкової гірської породи. Відновлену територію невдовзі можуть використовувати під промислове й громадське будівництво [203].

Очищення ґрунтів можливо здійснювати шляхом обробітку розчином КОН. Ефективність розкладу пестицидів у такому випадку становить 99% [215, 328]. Співробітниками Інституту агроекології УААН розроблено та запатентовано метод очистки ґрунтів, забруднених такими СОЗ як ДДТ та ГХЦГ за допомогою лужних агентів. В основу методу покладено дехлорування органічної молекули хімічним шляхом, завдяки чому вона стає доступною мікроорганізмам, котрі здійснюють подальшу деградацію [1, 49, 168, 173, 197]. Проте даний метод є доцільним для застосування на кислих ґрунтах, оскільки він змінює рН ґрунту у бік лужної реакції.

Одним із альтернативних способів очистки ґрунту від залишків ХОП є процес компостування забрудненого ґрунту. Компостування – це біохімічний процес, який протікає в умовах, що контролюються та призначений для перетворення органічних твердих відходів в стабільний, подібний гумусу продукт, що може бути використаний для покращення складу ґрунту [96, 98, 120, 186, 189].

Останнім часом у багатьох країнах світу дедалі частіше застосовують біологічне очищення антропогенно порушених територій за допомогою рослин, які не лише самі активно беруть участь у процесах ремедіації, але й у багатьох випадках сприятливо діють на мікрофлору ґрунтів, підвищуючи ефективність процесів відновлення навколишнього середовища. Індійський вчений Прасад (M.N.V. Prasad) стверджує, що вартість очищення ґрунту, забрудненого пестицидами, важкими металами, радіонуклідами чи нафтою, за допомогою рослин, що використовують лише енергію Сонця, становить всього 5% від затрат на інші способи відновлення екосистем [331]. Тому, перспективним екологічно безпечним та економічно доцільним методом відновлення ґрунтів та зниження пестицидів є фіторемердіація – набір екологічних технологій, що ґрунтуються на спроможності рослин акумулювати, деградувати, стабілізувати, трансформувати та випаровувати забруднювачі з великої кількості природних матриць, зокрема ґрунту та води [225, 285, 309, 311, 317].

Процеси фітореMediaції базуються на здатності рослин акумулювати, деградувати, стабілізувати, трансформувати і випаровувати забруднювачі з великої кількості природних матриць, зокрема, ґрунту та води. Фітотехнології пропонують ефективні інструменти й екологічно безпечно розв'язання проблеми очищення забруднених ділянок ґрунту та води, видалення повітряних забруднювачів, підвищення рівня безпеки продовольчих продуктів і створення відновлювальних джерел енергії та сприяють раціональному природокористуванню [81, 295, 296].

ФітореMediaція базується на наступних механізмах: фітостабілізація – осадження поллютантів у кореневій зоні у результаті адсорбції корінням та, у такий спосіб, запобігання їхній міграції у ґрунті, ґрунтових водах та повітрі; фітоекстракція – поглинання забруднювачів коренями з наступним переміщенням у надземні органи; фітостимуляція – активізація мікробного метаболізму у ризосфері рослин, сприяє активізації процесів поглинання і (або) розкладання поллютантів; фітодеградація та фітотрансформація – розкладання органічних ксенобіотиків рослинами з утворенням нетоксичних сполук, що характеризує величезний потенціал і біологічну варіативність метаболізму рослини [327, 329, 319, 332, 334]. Нині в Україні існує необхідність розробок екологічно безпечних та економічно вигідних технологій ремедіації земель, забруднених пестицидами. Застосування фітотехнологій дасть можливість не лише зменшити забруднення ксенобіотиками, а й повернути рекультивовані землі в систему землекористування [180, 201, 206, 294, 336].

За впровадження фітореMediaційних технологій слід постійно проводити моніторинг цих ділянок і спостерігати за змінами, що відбуваються [109, 111, 125, 187].

Нині в Україні існує необхідність розроблення доступних екологічно безпечних та економічно вигідних технологій ремедіації забруднених ґрунтів. Застосування фітотехнологічних методів може надати можливість не лише зменшити забруднення довкілля стійкими органічними ксенобіотиками,

а й повернути рекультивовані землі в систему землекористування і аграрного виробництва [146, 147, 297].

Аналіз останніх досліджень і публікацій вказує на перспективність застосування біо- та фіторемедіації як ефективного, екологічно безпечного та економічно вигідного методу відновлення хімічно деградованих ґрунтів шляхом використання біопотенціалу рослин та мікроорганізмів, природних сорбційних матеріалів та інших агротехнічних заходів (Л. І. Моклячук, С. Д. Мельничук, В. Й. Лоханська, І. М. Городиська, О. А. Слободенюк, В. А. Петришина, А. Нуржанова та ін. [168, 177, 180, 181, 189, 194]).

Висновок до розділу 1

Аналіз сучасного стану та результатів досліджень вітчизняних і зарубіжних вчених вказує на загрози від токсичного впливу пестицидів і їх залишків у довкіллі та показує різні способи подолання проблеми екологічних наслідків застосування цих полютантів. Пестициди перетворилися на постійно діючий фактор сталого розвитку агроєкосистем, тому зростає небезпечність забруднення ними навколишнього середовища.

Аналіз актуальної в Україні ситуації з непридатними пестицидами показує реальну загрозу здоров'ю населення та довкіллю і негативно впливає на потенціал збалансованого розвитку держави. З упевненістю можна констатувати, що проблема ефективного поводження з пестицидами є загальнодержавною, має системний характер і зумовлює нагальну необхідність вжиття комплексних заходів для її вирішення. Проаналізовано сучасні технології ремедіації забруднених ґрунтів і показана можливість їх застосування у різних умовах землеробства.

На підставі різносторонніх досліджень показано перспективність застосування фіторемедіації як ефективного, екобезпечного та економічно вигідного методу відновлення забруднених пестицидами ґрунтів, шляхом

використання біопотенціалу рослин та мікроорганізмів, природних сорбційних матеріалів та інших агротехнічних заходів.

З'ясовано, що фіторемедіація є екобезпечним та економічно вигідним методом відновлення забруднених пестицидами ґрунтів. Проте, донині не досліджені особливості поведінки персистентних отрутохімікатів та їх залишків у ґрунтах заходу України, не достатньо вивчено можливості застосування фітотехнологій для ремедіації забруднених стійкими пестицидами ділянок на території особливо інтенсивного забруднення.

Проведення локального кризового моніторингу зон, забруднених стійкими органічними забруднювачами є надзвичайно важливим та актуальним. Основним завданням екотоксикологічного моніторингу агроecosystem – є дослідження ступеня забруднення сільськогосподарських земель та продуктів рослинництва і тваринництва залишками пестицидів та їх метаболітів, особливо найнебезпечніших для людського організму; вивчення процесів детоксикації й міграції токсикантів у компонентах агроecosystem (у ґрунті та рослинах); визначення зон підвищеного ризику за забрудненням високими концентраціями персистентних пестицидів; прогнозування ступеня забруднення ecosystem з урахуванням багаторічних спостережень та запобігання погіршення їхньої якості. В результаті проведення такого моніторингу отримана інформація дасть можливість прийняти необхідні важливі рішення, спрямовані на зменшення негативного впливу органічних ксенобіотиків на живі організми та розроблення методів ремедіації забруднених пестицидами ґрунтів і одержання високої якості сільськогосподарської продукції.

Саме, у зв'язку з цим, для оцінювання негативного впливу пестицидів на живі компоненти довкілля, а особливо ґрунти та рослини, необхідно знати, який фоновий вміст їх в системі “ґрунт-рослина”.

РОЗДІЛ 2

УМОВИ, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Ґрунтово-кліматичні умови району дослідження

Враховуючи сьогоднішню екологічну загрозу, спричинену поширенням і накопиченням хлорорганічних пестицидів в загрозливих кількостях у біологічному кругообігу, питання антропогенного забруднення ґрунтів токсикантами не може залишатися без уваги, а тому дослідження масштабів забруднення ґрунтового покриву навколо складів агрохімікатів, закономірностей міграції і акумуляції стійких пестицидів у ґрунтах необхідно проводити і надалі, оскільки дані є розрізненими та фрагментарними.

Дослідження, що склали основу дисертаційної роботи, виконували протягом 2010–2013 рр. на території навколо недіючих складів тривалого зберігання пестицидів у с. В'язовій та с. Глинському Жовківського району Львівської області (дод. А – рис. А.1).

За агроґрунтовим районуванням України територія досліджень належить до Пасмового Побужжя, яке входить до складу Львівського східного агроґрунтового району провінції Західного Лісостепу України та знаходиться в зоні помірних широт атлантико-континентальної області рівнинної підобласті. Помірно теплий клімат з достатньою кількістю опадів у зоні Західного Лісостепу забезпечує вплив морських повітряних мас із заходу. Температура повітря в умовах Львівської області характеризується практично відсутністю різких її коливань, але у деякі роки вона (у січні) знижується до $-32\dots-35^{\circ}\text{C}$ морозу, а абсолютний максимум найтеплішого місяця може досягти $+34\dots+36^{\circ}\text{C}$ тепла [70, 204, 245].

Згідно з агрокліматичним районуванням територія дослідження знаходиться у вологій помірно-теплій зоні, південна частина Пасмового Побужжя – у підзоні достатнього зволоження ґрунту. Гідротермічний

коефіцієнт становить 1,4–1,6. Вегетаційний період триває 213–215 днів. Максимальна кількість опадів випадає у літні місяці, а мінімальна – в зимові. Літній період характеризується зливами та рясними дощами, інтенсивність яких може досягати 0,1–0,3 мм/хв [204, 251].

Для даної зони в зимовий період характерний більш-менш стійкий сніговий покрив, тривалість якого коливається від 1,5 до 3 місяців (у середньому від третьої декади листопада до другої декади березня). Середня висота снігового покриву, як правило, не перевищує 20 см [151, 204, 226, 228].

На території досліджень вершини пасом зайняті сірими, місцями – ясно-сірими лісовими ґрунтами, а вододіли з нижчими гіпсометричними рівнями – темно-сірими опідзоленими ґрунтами та чорноземами опідзоленими [3, 9, 204].

У геоморфологічному відношенні дослідна територія належить до Пасмового Побужжя, верхньої частини водозбору р. Буг. Це оригінальний природний район лісового Лісостепу із значною частиною комплексів поліського типу. Пасма з абсолютними висотами до 250–260 м н.р.м. і шириною 3–4 км простягаються в широтному напрямку. Їх розділяють широкі заболочені долини. Перепад висот – 20–30 м. В основі пасом лежать крейдові мергелі [74, 204].

Для Лісостепової зони України, яка є природною зоною помірного поясу, характерне чергування лісових і степових ділянок. Лісостеп займає площу понад 28 млн. га і простягається від західних до східних кордонів України. За ґрунтово-кліматичними умовами він поділяється на три підзони: достатнього зволоження – західні і північні райони; нестійкого зволоження – центральні райони; недостатнього зволоження – південні і південно-східні райони [228].

Клімат території досліджень – помірно континентальний з м'якою зимою, довгою вологою весною, неспекотним дощовим літом і теплою сухою

осінню. Із заходу на схід спостерігається певна континентальність клімату, яка виражається у зміні кількості опадів і температурних градієнтів.

Значний вплив на клімат має кількість сонячної радіації, яка на території Лісостепу складає 100-101 ккал/см². Її розподіл за сезонами такий: зима – 7 ккал/см², весна – 30–32 ккал/см², літо – 40–42 ккал/см², осінь – 15–16 ккал/см². Втрати сонячної радіації, що виражаються через альbedo, становлять 30%. Радіаційний баланс у цілому за рік додатний і становить 40 ккал/см². Тільки чотири місяці (листопад – лютий) мають від'ємні значення радіаційного балансу. Клімат тут м'який і помірно вологий [204].

Кліматичну ситуацію значною мірою визначає циркуляція повітря. Помірне тепле повітря охоплю переважно західні райони, які перебувають під впливом теплих повітряних мас Атлантики. Сухі континентальні повітряні маси впливають на північно-східні та східні райони і зумовлюють посушливий клімат у них [226].

Вітровий режим тісно пов'язаний з атмосферною циркуляцією. Панівними є вітри західних румбів. Переважання південно-західних та західних вітрів взимку на території пов'язано з одночасною дією азійських і азорських максимумів та ісландського мінімуму. Північні та північно-західні вітри характерні для весни. Влітку на територію поширюється дія азорського максимуму. Середня річна швидкість вітру в регіоні незначна і становить 4 м/с. За ступенем зволоження територія західного Лісостепу належить до зони достатнього зволоження (понад 600 мм опадів на рік) [69, 70, 204].

Залежно від рельєфу Лісостеп поділяється на західний, центральний та східний [228]. Західна підзона характеризується такими показниками клімату: середньорічна температура 7,6°C при середній температурі зимових місяців мінус 3,6–4,3°C, абсолютний мінімум температур – мінус 38–39°C. Кількість опадів – 560–640 мм. Відношення суми опадів до кількості випаруваної вологи (гідротермальний коефіцієнт) – 1,4–2,0, інколи навіть і більше, тобто в підзоні тип водного режиму періодично промивний, близький

до промивного, що зумовлює утворення поверхнево-оглеєних ґрунтів, а також ґрунтів з глибоко вилугуваним карбонатним горизонтом.

Центральна підзона Лісостепу за кліматичними показниками відрізняється від західної підзони перш за все зменшенням кількості опадів до 480–560 мм, а тому й гідротермальний коефіцієнт дещо більший від одиниці. Середньорічна температура – близько 7°C, середня температура зимового періоду – мінус 5,2°C (абсолютний мінімум – мінус 40°C). Тип водного режиму – непромивний.

Східна підзона – це лівобережний Лісостеп. Середньорічна температура підзони 6,5°C, у зимовий період температура знижується до мінус 6,2–7,1°C. Середня літня температура досягає 18,8–19,2°C. Абсолютний мінімум – мінус 40°C. Середньорічна кількість опадів найнижча – 450–500 мм. Гідротермальний коефіцієнт дорівнює 1, що й зумовлює непромивний тип водного режиму, який сприяє утворенню ґрунтів зі значною кількістю гумусу.

Неоднорідність природних умов ґрунтоутворення зумовило різноманітність ґрунтового покриву в зоні західного Лісостепу. Структура ґрунтового покриву така (% від загальної площі орних земель): чорноземи типові становлять 5, темно-сірі й чорноземи опідзолені – 2, сірі лісові – 10, чорноземи солонцюваті та лучно-чорноземні солонцюваті – 2, реградовані ґрунти (сірі й темно-сірі реградовані, чорноземи реградовані) – 8, чорноземи на щільних породах і глинах – 3, лучні ґрунти – 2, дерново-підзолисті – 3 [3, 60, 112, 205].

Найважливішими у диференціації ґрунтового покриву стали ґрунтоутворюючі породи та особливості рельєфу, які вплинули на перерозподіл гідротермічних умов ґрунтоутворення та рослинного покриву.

Темно-сірі опідзолені ґрунти є найпоширенішими ґрунтами Пасмового Побужжя та розташовані на нижчих гіпсометричних рівнях з меншими абсолютними висотами, ніж ясно-сірі та сірі лісові ґрунти. Найбільші масиви цих ґрунтів знаходяться у східній частині Смереківського, західній частині

Куликівського пасом, на Винниківському та Дмитревицькому пасмах. Вміст гумусу в темно-сірих опідзолених ґрунтах даного регіону становить 2,5–4,0%, поступово знижується з глибиною, сума увібраних основ 12–22 мг-екв/100 г, гідролітична кислотність 1–3,7 мг-екв/100 г ґрунту, рН (сольової витяжки) 5,8–6,0, ступінь насичення основами 80–95% [3, 112].

Ґрунтово-кліматичні умови Західного Лісостепу дуже сприятливі [144, 148] для вирощування багаторічних трав, озимих і ярих зернових, кукурудзи, зернобобових та інших культур.

Характеристика профілю темно-сірого опідзоленого грубопилувато-легкосуглинкового ґрунту на лесовидному суглинку за морфологічними ознаками наводимо нижче [205]:

He (0 – 37 см) – гумусовий горизонт, добре елювіований, темно-сірий свіжий, крупнопиловато-легкосуглинковий, порохувато-слабогрудкуватий, рихлий, пронизаний корінням рослин, перехід чіткий, помітна присипка SiO₂;

Hi (38 – 68 см) – гумусово-ілювіальний горизонт, гумусований, бурувато-сірий, свіжий, легкоглинистий, дрібногоріхуватий, щільний; перехід ясний;

I (69 – 105 см) – ілювіальний горизонт, коричнево-бурий, свіжий, крупнопилувато-легкосуглинковий, горіхувато-призматичний, дуже щільний, зустрічається кротовиння; перехід ясний;

Pi (106 – 125 см) – слабоілювіований лес, бурувато-палевий, вологий, легкоглинистий, комкувато-призмоподібний, ущільнений, перехід різкий;

Pk (126 – 200 см) – материнська порода, бурувато-палевий, глинистий, карбонатний лес (карбонати у формі прожилок або псевдоміцелію чи журавчиків).

Належність ґрунту до певної групи ґрунтів за гранулометричним складом певною мірою свідчить про його родючість і господарську цінність.

Гранулометричний склад істотно впливає на водно-фізичні, фізико-механічні, повітряні, теплові властивості, окисно-відновні умови, поглинальну здатність, накопичення в ґрунті гумусу, зольних елементів і азоту. Від

гранулометричного складу залежать умови обробітку, терміни польових робіт, норми добрив, розміщення сільськогосподарських культур, а також їх врожайність [2, 3, 5, 113, 143].

За гранулометричним складом досліджуваний темно-сірий опідзолений ґрунт належить до легкосуглинкового і характеризується таким відсотковим відношенням фракцій (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Гранулометричний склад темно-сірого опідзоленого ґрунту, %

Глибина, см	Розмір часток, мм						
	пісок		пил			мул	сума
	1-0,25	0,25- 0,05	005- 0,01	0,01- 0,005	0,005- 0,001	< 0,001	<0,01
0-20	1,98	23,94	53,16	5,28	6,98	8,66	20,92
20-30	2,33	22,45	55,06	7,30	7,38	5,48	20,16
50-60	2,10	17,98	51,98	5,46	5,48	17,00	27,94
80-90	2,24	17,62	52,22	4,34	6,04	17,54	27,92
100-110	0,60	0,49	65,07	7,26	7,95	19,13	34,34

Аналіз гранулометричного складу темно-сірого опідзоленого ґрунту показує, що переважаючою фракцією є середній і грубий пил при малій кількості мулу, який вимитий в ілювіальний горизонт. Велика кількість пилу сприяє утворенню кірки на поверхні ґрунту.

Вміст гумусу у профілі темно-сірих опідзолених ґрунтів Смереківського пасма рівномірно знижується до ґрунтоутворюючої породи. В орному шарі його величина коливається в межах 2,3–2,0%. За показниками гумусового стану вміст гумусу в гумусових горизонтах досліджуваних темно-сірих опідзолених ґрунтів характеризується як низький. Гумус цих ґрунтів має фульватно-гуматний склад. Відповідно до статистичних

досліджень, нижня границя гумусового елювіюваного горизонту темно-сірих опідзолених ґрунтів Пасмового Побужжя знаходиться на глибині 39,6 см, гумусового ілювіального горизонту – 68,8 см, ілювіального гумусованого горизонту – 97,1 см; глибина появи ознак оглеєння сягає 97,1 см, глибина закипання від розчину соляної кислоти – 130,1 см [245].

Агрохімічна характеристика темно-сірого опідзоленого ґрунту наведена в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Агрохімічна характеристика темно-сірого опідзоленого ґрунту

Рік	Шар ґрунту,	Гумус,	pH	Легкогідролі-	Рухомий	Обмінний
	см	%	сольове	зований азот	фосфор	калій
				мг/кг повітряно-сухого ґрунту		
2010	0-10	2,3	5,8	109	192	126
	10-20	2,1	5,8	107	190	125
	20-30	2,0	5,7	106	188	122
2011	0-10	2,3	5,8	110	193	126
	10-20	2,1	5,8	109	192	125
	20-30	2,0	5,8	108	191	124
2012	0-10	2,3	5,8	109	193	125
	10-20	2,1	5,8	108	192	125
	20-30	2,0	5,8	108	190	123

Як видно з цієї таблиці, забезпечення досліджуваного ґрунту гідролізованим азотом, який входить до складу гумусу, органо-мінеральних сполук, є обов'язковим елементом живлення рослин; фосфором, який є складовою частиною органічної речовини ґрунту; і калієм, що знаходиться переважно в глинистих мінералах тонко дисперсних фракцій та в деяких первинних мінералах – середнє. Так, на 1 кг повітряно-сухого ґрунту

припадає 106–110 мг легкогідролізованого азоту, 188–193 мг фосфору і 122–126 мг калію.

Водно-фізичні властивості ґрунту із збільшенням глибини характеризуються відносним збільшенням об'ємної і питомої маси, зменшенням загальної пористості та максимальної гігроскопічності (дод. А табл. А.1).

В орному шарі фізичні властивості ґрунту характеризуються такими показниками: об'ємна маса – 1,28, питома – 2,42 г/см³, загальна пористість – 51,2%, максимальна гігроскопічність – 4,4%. Таким чином, агрономічні властивості темно-сірих опідзолених ґрунтів задовільні.

Характеристика природно-кліматичних умов проводилась за даними багаторічних систематичних спостережень Жовківської метеостанції, агрокліматичних довідників та технічних звітів з крупномасштабного картування ґрунтів району.

Особливості клімату досліджуваної території обумовлюються її географічним розташуванням між вологими прибалтійськими низовинами з однієї сторони, і сухими степами рівнин України, з другої сторони [368]. В наслідок цього змінюються циклонні та антициклонні циркуляції і мають місце втручання морських і континентальних повітряних мас. Почергові впливи морського та континентальних кліматів приводить до часто швидкісної зміни погоди (типи погоди швидко змінюються як на протязі року, так і з року в рік). Зокрема, вологі роки із помірними температурами та осадками чергуються із сухими і малохмарними роками.

Клімат Львівщини помірно-континентальний, з м'якою зимою, зяжжною вологою весною, теплим дощовим літом і відносно сухою теплою осінню. Основним кліматоутворюючим чинником є циркуляція атмосфери, з якою пов'язаний перенос повітряних мас. Протягом року переважають західні і північно-західні вітри.

У холодний період року переважають східні повітряні маси. Північно-західні та західні циклони зумовлюють інтенсивні снігопади. Часто зміна

повітряних мас на весні сприяє нестійкому погодньому режиму. Влітку західні та північно-західні циклони зумовлюють зливи і затяжні дощі. В жовтні та листопаді західні циклони супроводжуються опадами, ожеледицею та сильним вітром, частими періодами потепління. Для холодного періоду характерна похмура погода, туман і відлиги, при яких пересічна добова температура піднімається до $+5^{\circ}\text{C}$ і вище. В літній період діяльність циклонів затихає, температурний режим стає більш стійким. Найтепліший місяць – липень, пересічна температура становить $+17\dots+18^{\circ}\text{C}$, найхолодніший січень ($-4\dots -6^{\circ}\text{C}$). Найбільш різке зниження (до -38°C) відбувається під впливом стаціонарних антициклонів із півночі. Температурний режим визначається і радіаційними чинниками. Абсолютний максимум температури становить $+36^{\circ}\text{C}$.

Для режиму опадів характерне перевищення кількості опадів над величиною випаровування. Територія Львівської області належить до зони надмірного зволоження. Пересічна річна кількість опадів в регіоні складає 650 мм в рівнинній частині та 750-1000 мм – в передгірських його частинах, основна їхня кількість припадає на квітень-вересень. Вологість повітря та її розподіл на території області залежить від температурних і циркуляційних особливостей. Пересічна річна вологість повітря дорівнює 80 %. Найвищі значення відносної вологості повітря припадають на листопад-лютий, при максимумі у грудні (83-86 %). Навесні відносна вологість зменшується до 12-18 %. Сумарне випаровування за рік складає 530-560 мм.

Середня багаторічна температура повітря коливається в межах від $+7,1$ до $+7,5^{\circ}\text{C}$. Максимальна температура повітря в роки дослідження становила $+35\dots+36^{\circ}\text{C}$, мінімальна – $-34\dots-35^{\circ}\text{C}$. Перші заморозки в повітрі спостерігаються на початку жовтня, останні – у кінці квітня.

Сума позитивних середньодобових температур повітря понад 10°C була 2380 – 2500 $^{\circ}\text{C}$ (дод. А – табл. А.2). Тривалість без морозного періоду – 140–160 днів. Гідротермічний коефіцієнт становив 1,4–1,6. Річна сума опадів на території коливалася в межах 687–822 мм (додаток В).

На рис. 2.1 представлені дані середньомісячної температури повітря впродовж 2010–2012 рр. Метеорологічні умови в 2010–2012 рр. відрізнялися від середніх багаторічних показників, як за кількістю опадів, так і за температурним режимом.

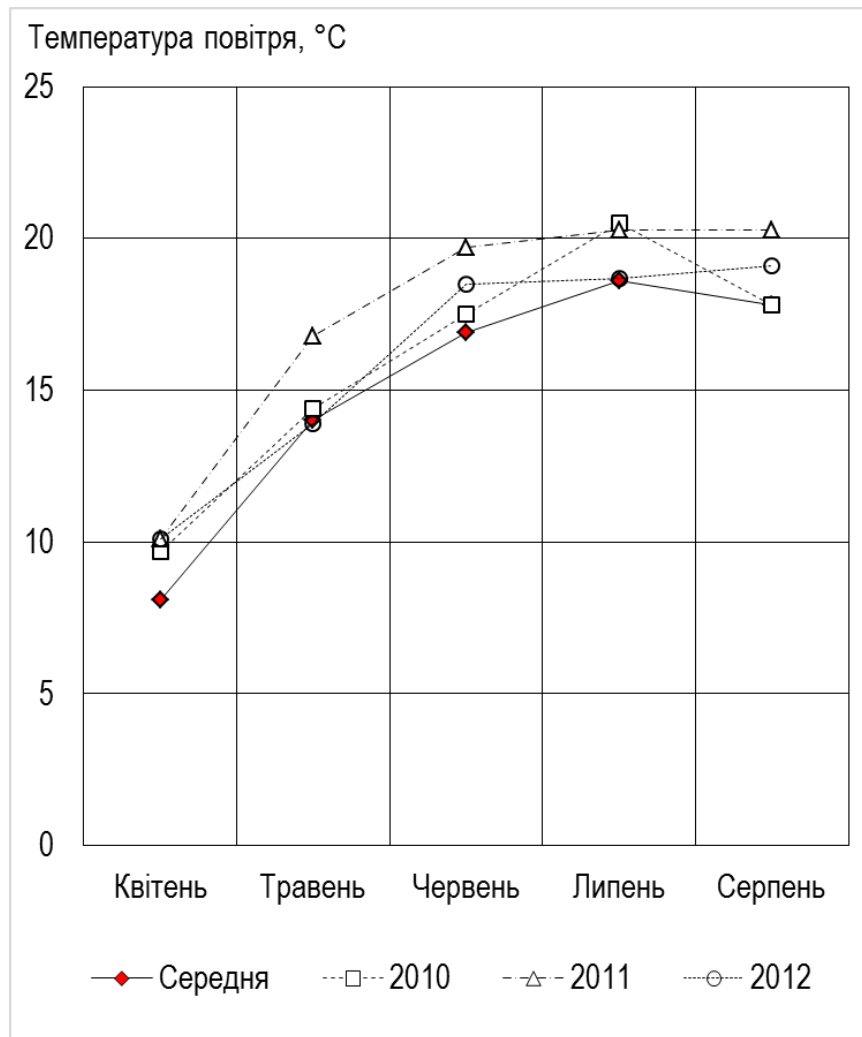


Рис. 2.1 Середньомісячна температура повітря вегетаційного періоду у 2010–2012 рр.

Середня температура повітря у квітні 2010 року становила $+9,7^{\circ}\text{C}$, що на $1,6^{\circ}\text{C}$ вище від норми. Відносно середніх багаторічних даних у 2010 році спостерігалось незначне підвищення температури у травні і червні до $+14,4$ та $+17,5^{\circ}\text{C}$. На $1,9^{\circ}\text{C}$ виявився в цьому ж році тепліший липень. На

однаковому рівні із середніми багаторічними даними знаходилося значення цього показника у серпні.

2011 рік характеризувався також вищим показником температурного режиму в період вегетації у порівнянні з середнім багаторічним показником, який є нижчим на 1,7–2,8°C. У травні та червні температура повітря дорівнювала +16,8...+19,7°C. Червень і липень 2012 року практично не відрізнялися за температурним режимом, що був також вищим за норму. Цей рік виявився найтеплішим у порівнянні з двома іншими.

Загалом роки, під час яких було проведено дослідження, характеризувались підвищеною температурою відносно середніх багаторічних показників.

Упродовж 2011 року випало 822 мм опадів, що на 209,9 мм більше від середніх багаторічних даних. Вегетаційний період даного року характеризується підвищеною кількістю опадів (рис. 2.2).

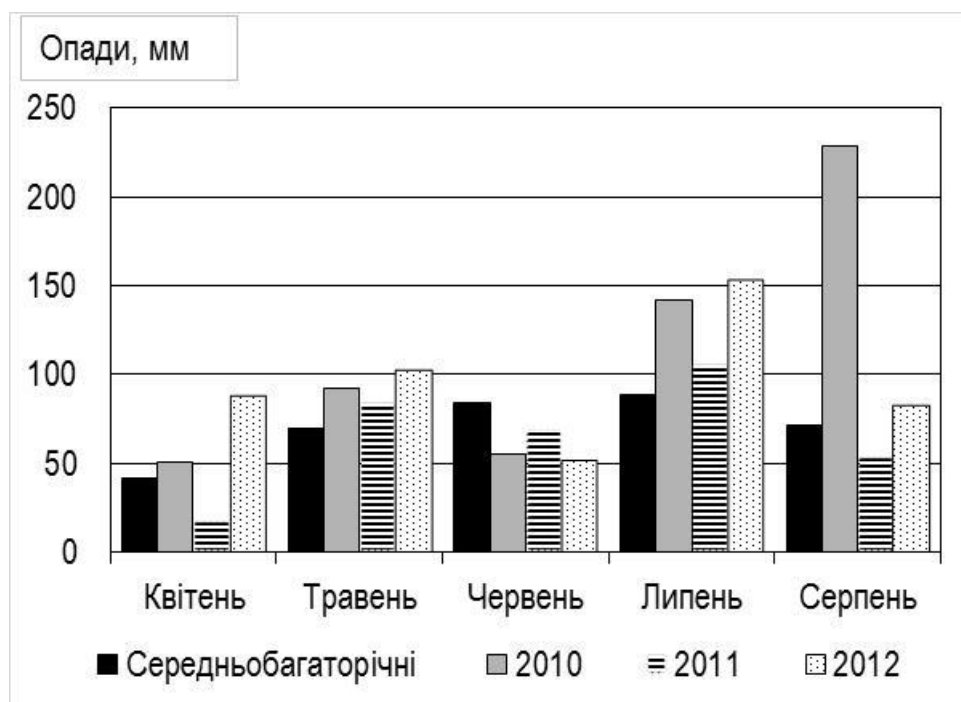


Рис. 2.2 Середньомісячна кількість опадів вегетаційного періоду у 2010–2012 рр.

У квітні випало 50,2 мм, що на 8,6 мм більше за середній багаторічний показник. Нижчим виявився середній багаторічний показник і по відношенню до травня, липня та серпня. У серпні різниця виявилась найсуттєвішою, випало на 156,9 мм опадів більше.

На відміну від 2010 року 2012 рік характеризувався недостатньою кількістю опадів. На початку і в кінці вегетаційного періоду їх кількість становила 17,6 мм (квітень) та 53,3 мм (серпень), що було нижчим за середній багаторічний показник. Нижчою за багаторічний показник виявилась вологозабезпеченість і у червні. Лише у травні і липні кількість опадів на 15,2–17,7 мм перевищувала значення середнього багаторічного показника (дод. А – табл. А.3).

У цілому 2010 рік характеризувався найвищою температурою та найменшою кількістю опадів у порівнянні з 2011–2012 роками. Метеорологічні умови вегетаційного періоду 2010 року були не надто сприятливими для росту і розвитку ячменю ярого та дикорослих видів рослин.

Високою вологозабезпеченістю відзначився 2010 рік. За винятком червня для інших місяців характерне перевищення значення цього показника відносно середнього багаторічного показника. У 2010 році найбільша кількість опадів випала в липні – 152,6 мм, що на 64,3 мм більше за норму.

Отже, метеорологічні умови в роки досліджень були дуже різноманітні та виявляли вплив на якісні показники зерна ячменю ярого та дикорослих видів рослин.

2.2. Об'єкти, умови та методика проведення дослідження

Модельними об'єктами польових досліджень були ділянки полів та санітарно-захисних зон навколо недіючих на сьогоднішній день, але тривало експлуатованих в минулому складів масового зберігання отрутохімікатів, у т.ч. ДДТ та ГЦХГ. На цих ділянках були визначені модельні дослідні

площадки для ґрунтових досліджень і відборів зразків рослинної маси та ґрунту, на яких була прогнозована висока ймовірність розповсюдження пестицидів у процесі їх неналежного зберігання або інтенсивного використання у боротьбі з шкідниками. Такі території навколо двох недіючих складів мінеральних добрив та отрутохімікатів були вибрані у селі В'язова (7 км на північ від Жовкви – рис. 2.3) та у селі Глинсько (5,5 км на захід від Жовкви, над річками Деревенькою і Бзинкою – рис. 2.4) Жовківського району Львівської області.



Рис. 2.3. Недіючий склад пестицидів та агрохімікатів у с. В'язова



Рис. 2.4. Недіючий склад пестицидів та агрохімікатів у с. Глинсько

Складські приміщення тепер не зачиняються і вони перебувають у незадовільному стані, стеля у багатьох місцях напівзруйнована, що дозволяє опадам вільно надходити всередину і сприяє міграції токсичних сполук у

довкілля. Виявлено ряд порушень вимог 1960–1980-х рр. щодо будівництва та функціонування складів, зокрема відсутні спеціальне покриття для стін та підлог (сприяє сорбції парів препаратів), відсутність вентиляції, каналізації, огорожі, приміщення для чистого і робочого одягу персоналу, майданчиків для протруювання насіння та знезараження апаратури, тари і невеликих кількостей непридатних препаратів.

Багато господарств, не маючи коштів на утримання та обслуговування складів або через відсутність потреби в їх використанні, вводять території колишніх сховищ агрохімікатів у загальне землекористування без попереднього обстеження, що є однією з причин надходження ксенобіотиків у рослинну продукцію та водні екосистеми з подальшою міграцією трофічними ланцюгами.

На рис. 2.3 показано сучасний стан недіючого складу зберігання хімічних засобів захисту рослин та території навколо складу у с. В'язова. Склад агрохімікатів с. В'язова (власник складу – ТзОВ "Пролісок" (ЄДРПОУ/ПІН 20801044) розташовано на відстані 400 м до житлових будинків, за 300 м від складу є тваринницький комплекс, на відстані – 395,84 м до річки Свиня, що при зазначеній ємності складів є значним порушенням норм експлуатації. Будівля складається із трьох приміщень: приміщення для зберігання стійких органічних забруднювачів, приміщення для мінеральних добрив та приміщення для зберігання пестицидів. Значним порушенням в експлуатації складу є піщана, а не забетонована підлога, що може викликати забруднення ґрунту, а, можливо, і підземних вод агрохімікатами. Територія розташування складу рівнинна. Ще вагомим порушенням при будівництві цих приміщень є неврахування близького залягання ґрунтових вод (безпосередньо біля складу отрутохімікатів – менше 3 м), що може бути причиною забруднення їх токсикантами різного роду.

На рис. 2.4 показано сучасний стан недіючого складу зберігання хімічних засобів захисту рослин та території навколо складу у с. Глинсько. Склад у с. Глинсько розташований на території (КОАТУУ 4622782101)

(власник складу – ТзОВ "Гомін") і має 2 під'їзди: із півночі – до місця відділення складування мінеральних добрив, зі сходу – під'їзну залізничну колію до пестицидів. Заправка машин агрохімікатами відбувалась біля входу (де проходить залізнична колія). Частина складу для пестицидів розрахована на ємність до 35 т, що передбачає наявність санітарно-захисної смуги шириною 300 м [59, 82, 162, 188].

Натомість санітарно-захисна зона як така відсутня, з північного боку від приміщення складу на віддалі 45 м та із заходу на відстані менше 50 м розташовані орні угіддя. Тобто, не зважаючи на існуючі вимоги щодо експлуатації санітарно-захисних зон складів отрутохімікатів ґрунти досліджуваних територій перебувають у сільськогосподарському використанні.

Вибір ячменю ярого обумовлений тим, що в Україні посіви ячменю займають друге місце за площею після пшениці [46, 62, 137-139, 247]. Як дослідна культура був використаний ячмінь ярий (*Hordeum sativum distichum*), пивоварний сорт "Целінка", який внесений у 2001 році до Реєстру сортів рослин України [216]. Цей сорт відзначається високими генетично успадкованими пивоварними властивостями, які зберігаються і в посушливі роки та потенціалом врожайності 60–80 ц/га і вище. Згідно з міжнародною класифікацією пивоварних властивостей, сорт оцінюється у 8,3–8,7 бала за дев'ятибальною системою. За площею посіву ячменю Україна займає одне з перших місць [4, 27, 260].

Ячмінь ярий – невимоглива до тепла рослина. Мінімальна температура проростання насіння $+1...+2^{\circ}\text{C}$, оптимальна – $+15...+20^{\circ}\text{C}$. Сходи витримують приморозки $-3...-4^{\circ}\text{C}$, а іноді й до -6°C . Якщо температура на стадії проростання насіння і сходів знижується нижче рівня допустимих середніх мінімальних температур, то це веде до зниження схожості насіння та затримання ростових процесів у рослині на даних стадіях онтогенезу. Тому інколи врожайність культур залежить від різких коливань температури

впродовж періоду вегетації. Сівбу проводять у ранні строки, як тільки дозволяє стан ґрунту [4, 139, 260].

Зразки ґрунту та рослин відбирали, зберігали та транспортували згідно з ISO 10381-1,2; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» та «Методичними рекомендаціями з агроекологічної оцінки забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів», затвердженими науково-технічною радою Міністерства аграрної політики України [1, 59, 65, 170, 172, 248, 255].

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у ґрунтових та рослинних зразках визначали у Львівському обласному державному проектно-технологічному центрі охорони родючості ґрунтів і якості продукції "Облдержродючість" за затвердженими методиками Міністерства охорони здоров'я (ДСТУ ISO 10382:2004) методом газорідинної хроматографії (ГРХ) на хроматографі "Кристал-2000" з детектором із захоплення електронів.

Методика визначення залишкових кількостей повинна забезпечити контроль вмісту у зразках пестицидів на рівнях нижчих, вищих і таких, що дорівнюють гігієнічним нормам. Гігієнічні норми вмісту пестицидів (ДДД, МДР, ГДК у різних об'єктах) дуже низькі, тому методи повинні бути високочутливими. Як правило, необхідно визначити частки мікрограма у пробі [2, 12, 92, 116, 165].

Загальна схема визначення мікрокількостей пестицидів у об'єктах навколишнього середовища включала кілька етапів: відбір зразків, виділення пестициду з аналізованої проби, відокремлення від супутніх домішок та концентрування, ідентифікація та кількісне визначення. Послідовність операцій проводили згідно методик визначення залишкових кількостей пестицидів [17, 117, 155, 166–168, 175].

Методика визначення вмісту гумусу в зразках ґрунту. Основні хімічні і фізичні показники темно-сірого опідзоленого ґрунту були виміряні

відповідно до загальноприйнятих методик: вміст гумусу в ґрунті за Тюрінім згідно з ДСТУ 4289:2004 [2, 3, 5, 64, 155, 177].

Метод базується на окисленні гумусу розчином біхромату калію в сірчаній кислоті з подальшим визначенням на фотоколориметрі. Оптичну густину розчинів визначали при довжині хвилі 590 нм, використовуючи червоний світлофільтр. Вміст гумусу X (у %) обчислювали за допомогою калібрувального графіку за формулою:

$$X = A \times K / m \times 100, \quad (2.1)$$

де: A – маса гумусу у зразку, знайдена за графіком, що відповідає вимірній оптичній густині досліджуваного розчину, мг;

K – коефіцієнт поправки концентрації відновника;

m – маса зразка, г;

100 – коефіцієнт перерахунку у відсотки.

Визначення кислотності ґрунтового розчину. Визначення активної кислотності ($\text{pH}_{\text{вод}}$) та обмінної кислотності ($\text{pH}_{\text{сол}}$) проводили потенціометричним методом. Визначення рН водної витяжки базується на вилученні іонів водню вільних кислот дистильованою водою, а сольової витяжки – витісненні обмінних іонів водню та алюмінію 1н розчином КСІ. Гідролітичну кислотність визначали титрометричним методом за Каппеном – ГОСТ 26212-91 [2, 5, 64].

Визначення вологості ґрунту проводили термоваговим методом за М. А. Красильниковим [2, 5, 70, 120].

Агрохімічні властивості ґрунту визначали згідно з відомими методиками (Л. Н. Александрова [3, 5], З. М. Грицаєнко [164], М. О. Клименко [115], Г. К. Фурсова [260], М. М. Городній [2, 50]) за такими показниками: фракційно-груповий склад – за методом Пономарьової-Плотникової згідно з МВВ 31-497058-008-2002; реакція ґрунтового розчину потенціометрично – згідно з ДСТУ ISO 10390-2007; рухомі сполуки фосфору

і калію – за Чириковим – ДСТУ 4115-2002; вміст легкогідролізованого азоту – за Корнфільдом.

Методика відбору зразків ґрунту та рослин. Агроекологічну оцінку хімічно деградованих ґрунтів проводили згідно методичних рекомендацій, затверджених науково-технічною радою Міністерства аграрної політики України [119, 168, 169, 170, 172]. Згідно даного документу відібрано ґрунтові зразки з території радіусом 50 м навколо складу та проведено хроматографічні визначення на наявність в них залишкових кількостей стійких хлорорганічних пестицидів.

При відборі зразків територію досліджень способом румбічної сітки (рис. 2.5) було умовно поділено на чотири сектори – західний, північний, південний і східний. У межах кожного з них виділили радіальні смуги, ширина яких збільшувалась по мірі віддалення від джерела забруднення: до 2 м, 2-5 м, 5-10 м та 10-50 м від складу. Відбір зразків для досліджень проводили за радіальними смугами способом конверта з глибини 0–20 см та 20–40 см, що відповідає основному кореневмісному шару для більшості трав'янистих видів рослин. Для дослідження процесу вертикальної міграції профілем ґрунту, зразки за допомогою ґрунтового бура відбирали на глибину до 1 м пошарово через кожні 20 см. Контролем слугував ґрунт перелогу на відстані 150 м від складу. Зразки рослин відбирали на ділянках з різними рівнями забруднення ґрунту хлорорганічними пестицидами. Рослини викопували, очищували від ґрунтових часточок, промивали під проточною водою та висушували [1, 168].

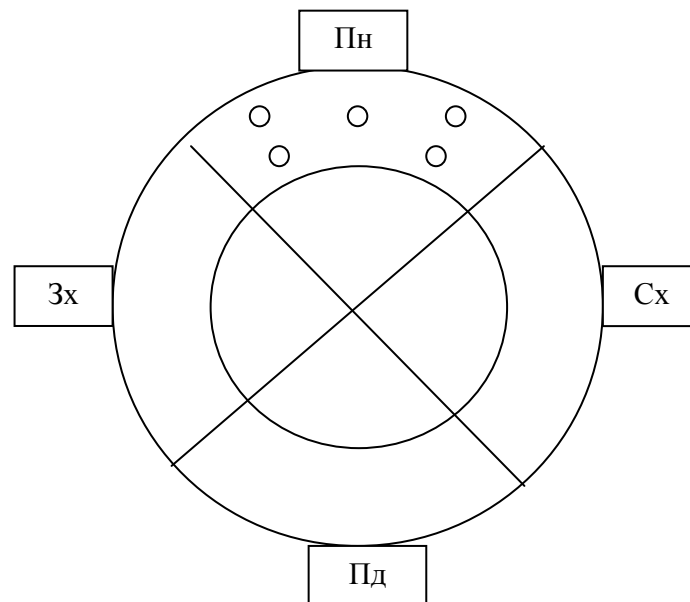


Рис. 2.5. Спосіб відбору зразків ґрунту навколо складу за румбичною сіткою [1, 168].

Методика кількісно-видового обліку рослинності. Кількісний метод обліку рослинності базується на оцінці ботанічного складу рослин та підрахунку кількості рослин по видах. Розмір облікової ділянки залежить від густоти рослинного покриву, а їх кількість – від площі дослідної ділянки. Кількісно-видовий склад фітоценозу оцінювали за допомогою облікової рамки квадратної форми площею 0,25 м² (50×50 см) у трикратній повторності по діагоналі кожної з 5 дослідних ділянок (по 3–4 облікові ділянки для кожної з дослідних ділянок) згідно [168, 170]. Облік проводили на початку червня протягом 2010–2012 рр. Рослини, які не потрапили у рамку, але присутні на досліджуваній ділянці, також фіксували. Для ідентифікації рослин використовували атлас-визначник [169, 260].

Методика визначення залишкових кількостей ХОП у ґрунті та рослинах. Залишкові кількості хлороорганічних пестицидів (4,4'-ДДТ і його метаболітів 4,4'-ДДД і 4,4'-ДДЕ та α -, β - і γ -ізомерів ГХЦГ) у досліджуваних зразках ґрунту та рослин визначали за затвердженими Міністерством охорони здоров'я методиками методом газорідної хроматографії (ГРХ) на хроматографі "Кристал-2000" з детектором із захоплення електронів [115, 116, 119, 168, 197, 260].

Кількісне визначення проводили за допомогою прикладної програми Аналітика-Chrom методом співвідношення зі стандартом по висоті піків. Вміст пестицидів у зразках (X , мкг/кг) обчислювали за формулою:

$$X = A \times KI \times 1000 \times 100 / P \times K, \quad (2.2)$$

де: A – кількість пестициду в 2 мкл розчину досліджуваного зразка, введеному в хроматограф (обрахунок проводить програма), мкг;

K – ступінь визначення кожного із пестицидів у даному типі ґрунту, %;

KI – величина розведення розчину, разів;

P – наважка зразка, г;

100 – коефіцієнт перерахунку у відсотки;

1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 кг ґрунту або вегетативної маси.

Метод газорідинної хроматографії для визначення залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів включає наступні етапи: ґрунт попередньо просівали через сито з отворами 1 мм, видаляли рослинні рештки, корені та включення; екстракцію пестицидів із зволжених ґрунтових зразків проводили ацетоном з подальшим перерозподілом їх у гексан і очищенням розчинів від супутніх домішок концентрованою сірчаною кислотою. Кількісне визначення проводили шляхом порівняння площ або висот піків стандартних розчинів та проб. При використанні методу газорідинної хроматографії нижня межа визначення складає 0,2 мкг/кг. Підвищення чутливості методу досягали шляхом збільшення наважки зразків у 2 рази або використовували вдвічі меншу кількість розчинника при введенні у хроматограф. Результати вимірювань вмісту залишкових кількостей пестицидів у рослинах наведено у розрахунку на суху речовину, у ґрунті – на повітряно-сухий стан. Повторність у дослідах триразова. Результати виражені як середнє арифметичне з цих повторностей.

Для дослідження швидкості деструкції пестицидів у системі “ґрунт-рослина”, за різних технологій вирощування ячменю ярого, обрано варіанти з

різним рівнем застосування органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням. Так, схема досліду включала 5 варіантів:

1. Контроль (без добрив);
2. Карбонат кальцію (CaCO_3 – 1,0 н. за гідролітичною кислотністю (Нг));
3. CaCO_3 (1,0 Нг) + $\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{K}_{90}$;
4. CaCO_3 (1,0 Нг) + $\text{N}_{60}\text{P}_{60}\text{K}_{60}$ + 10 т/га гною;
5. CaCO_3 (1,5 Нг) + $\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{K}_{90}$ + 10 т/га гною.

Мікроділянковий польовий дослід було закладено навесні 2011 року. Закладання та проведення польових досліджень проводилось відповідно до загальноприйнятих методик [2, 3, 50, 51]. Площа однієї облікової ділянки становила 4 м². Ділянки розташовані рендомізовано, повторність – триразова [64]. Екотоксикологічна оцінка пестицидів проводилась в умовах імпактного забруднення стійкими органічними забруднювачами.

Ячмінь ярий був висіяний у ґрунт з різними системами удобрення в поєднанні з вапнуванням. Посів та вирощування дослідної культури здійснювалось відповідно до технології, яка рекомендована в даній зоні [27, 52, 62, 78, 246]. Повторність контрольного та дослідних варіантів – трьохразова. У досліді використовували аміачну селітру з вмістом N – 34% (ДСТУ 2–85), суперфосфат гранульований з вмістом P₂O₅ – 19,5% (ДСТУ 5956–78) і 40%-ну калійну сіль (ГОСТ 4568–83).

В умовах польових дослідів проводилось вивчення процесів міграції та трансформації пестицидів за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту, досліджувалась інтенсивність поглинання даних токсикантів рослинами ячменю у різні фази розвитку та їх вплив на ріст, розвиток тест-культури та характеристики ґрунту.

Зразки рослин відбирали у фазі повної стиглості. Вміст хлорорганічних пестицидів у рослині визначали у коренях, надземній масі та у зерні.

Визначення стиглості проводилося органолептичним методом (за допомогою органів чуття, за консистенцією зерна, за зовнішнім виглядом рослин).

Структурний аналіз (довжина колосу, кількість зерен у колосі, масу 1000 насінин), проводили, досліджуючи 25 рослин, взятих із снопового зразка. Середню довжину колоса визначали шляхом вимірювання довжини 50 колосів з точністю до 0,5 см, цифри сумувались і ділились на 50. Щільність колоса визначали за кількістю колосків у перерахунку на 1 см стрижня. Встановлювали її шляхом ділення суми всіх колосків, за винятком верхівкового, на довжину стрижня [53, 138].

Біохімічні та фізичні показники якості зерна ячменю були визначені у Львівському обласному державному проектно-технологічному центрі охорони родючості ґрунтів і якості продукції (“Облдержродючість”) за допомогою приладу “Інфрарід-61”. Вміст білка в зерні визначали за методом Барнштейна, загального азоту – за методом К’ельдаля, сирій клітковини – за ГОСТом 13496.2-91, крохмалю поляриметричного – за методом Реверса, масу 1000 зерен – за ГОСТом 10842-89, натуру зерна – за ГОСТом 10840-64; вміст клітковини – за методом Ганеберга і Штомана, жиру – методом знежиреного залишку, золи – методом сухого озолення.

Для оцінки якості зернової продукції за вмістом пестицидів використовували загальноприйняті ГДК [5]. Після збирання врожаю щорічно проводився відбір зразків ґрунту з кожної дослідної ділянки з глибини 0–60 см, кожні 10 см. Проби ґрунту відбирали ґрунтовим буром.

Рівень забрудненості ґрунтів та рослинної маси залишками пестицидів визначають шляхом порівняння фактичного вмісту пестицидів в ґрунті або у сільськогосподарській продукції з ГДК. Перевищення фактичного вмісту залишкової кількості пестицидів відносно ГДК є показником небезпечності екологічного стану ґрунтів за пестицидним навантаженням. Коли фактичний вміст залишкової кількості пестициду перевищує нормативи ГДК, то даний норматив є показником екологічної небезпеки. За результатами хімічного

аналізу визначають ступінь хімічної деградації ґрунтів за допомогою табл. 2.3.

Таблиця 2.3

**Агроекологічні нормативні показники хімічної деградації
сільськогосподарських ґрунтів [12, 180, 203]**

Компоненти забруднення (ГДК)	Основні діагностичні критерії, одиниці вимірювання	Агроекологічні нормативні параметри хімічної деградації ґрунтів				
		0 Недеградовані (нормальний стан)	1 Слабодеградовані (задовільний стан)	2 Середньодеградовані (передкризовий стан)	3 Сильнодеградовані (кризовий стан)	4 Дуже сильно деградовані (катастрофічний стан)
ДДТ та метаболіти (0,1 мг/кг)	Вміст, мг/кг (ГДК)	<0,002 (<0,02)	<0,05 (<0,5)	0,06-0,10 (0,6-1)	0,11-0,15 (1-1,5)	0,16-1,00 (1,6-10)
Ізомери ГХЦГ (0,1 мг/кг)	Вміст, мг/кг (ГДК)	<0,002 (<0,02)	<0,05 (<0,5)	0,06-0,10 (0,6-1)	0,11-0,15 (1-1,5)	0,16-1,00 (1,6-10)

*ГДК за транслокаційним показником 0,5 мг/кг

**ГДК за показником фітотоксичності 0,02 мг/кг

Особливістю гігієнічного нормування хімічних забруднювачів ґрунту є те, що вони впливають на організм людини не прямим, а опосередкованим шляхом через контактуючі з ґрунтом компоненти – повітря, воду, рослинність. Тому, при визначенні величини допустимого навантаження хімічної речовини в ґрунті разом з загальносанітарними показниками (вплив на ґрунтовий мікробіоценоз і процес самоочищення ґрунту) використовують транслокаційний показник, який характеризує здатність речовини переходити з орного шару ґрунту через кореневу систему рослин і накопичуватися в зеленій масі та плодах у кількості, що не перевищує ГДК для певної речовини у харчових продуктах, а також показник

фітотоксичності. Це тестовий інтегральний показник, який визначають за властивістю забрудненого ґрунту пригнічувати проростання насіння, ріст і розвиток вищих рослин. [110, 203, 255].

За ступенем хімічної деградації ґрунти поділяються на недеградовані, слабо-, середньо-, сильно- та дуже сильно деградовані. За визначенням [65, 265] – локально забруднена ділянка – це територія з окремими площами високої концентрації речовин, що погіршують якість ґрунту. Дані ділянки є характерними для місць, поблизу яких розміщені джерела надходження забруднюючих речовин в навколишнє природне середовище. Зокрема, такими ділянками є території, прилеглі до СЗЗ складів отрутохімікатів.

Аналіз екологічної ситуації у регіоні виконаний на основі даних статистичної звітності Державного управління екології і природних ресурсів Львівської області [69, 70, 84].

Достовірність отриманих результатів у роботі забезпечувалася відбором необхідної кількості зразків, підбором методик, які дають можливість достовірно оцінити величину вимірюваних параметрів, застосуванням методів математичного аналізу отриманих даних.

Отримані результати статистично опрацьовано.

Математичне опрацювання результатів дослідження проводили методом дисперсійного аналізу [64] на персональному комп'ютері із використанням програми Statistica-10 та з використанням пакету прикладних програм Microsoft Excel.

РОЗДІЛ 3

СТУПІНЬ ДЕГРАДАЦІЇ ҐРУНТІВ ЗА ЛОКАЛЬНОГО ТА ТРИВАЛОГО ЗАБРУДНЕННЯ ХЛОРООРґАНІЧНИМИ ПЕСТИЦИДАМИ

Загальновідомо, що забруднення довкілля стійкими хлорорґанічними сполуками носить глобальний характер. Проте, особливої уваги заслуговують зони локального забруднення токсикантами, якими є склади тривалого зберігання отрутохімікатів та оточуючі їх санітарно-захисні зони, літовища сільгоспавіації, сільськогосподарські полігони тощо. Зберігання непридатних до використання пестицидів у неналежних умовах, недотримання меж санітарно-захисних зон навколо складів отрутохімікатів або повна їх відсутність призвело до забруднення об'єктів навколишнього природного середовища у місцях розташування складських приміщень високими концентраціями стійких хлорорґанічних пестицидів. За даними інвентаризації на території України загальна кількість старих складів отрутохімікатів та місць накопичення заборонених і непридатних до використання у сільському господарстві пестицидів становить більше 5 тисяч.

За даними 80-х років вважалося, що внаслідок поганої розчинності у воді 98% ДДТ знаходиться переважно у шарі ґрунту до 10 см. Нині доведено, що хлорорґанічні пестициди здатні до активної міграції профілем ґрунту навіть на глибину залягання ґрунтових вод. Поведінка хлорорґанічних пестицидів у ґрунті залежить від ряду факторів, серед яких: кислотність, мінералізація, структура, гумусованість ґрунту, метеорологічні умови (температурний режим, кількість опадів), склад мікрофлори тощо.

З метою попередження розповсюдження токсичних хлорорґанічних пестицидів із зон локального забруднення в суміжні об'єкти навколишнього природного середовища актуальним є проведення постійної екотоксикологічної оцінки, яка включає дослідження можливих шляхів

горизонтальної та вертикальної міграції ксенобіотиків, надходження їх у трофічні ланцюги, кінцевою ланкою яких є людина.

3.1. Просторова міграція хлорорганічних пестицидів

Як зазначено вище, забруднення довкілля стійкими пестицидами та їх метаболітами є одним з найнегативніших факторів, що впливають на якість ґрунтів. Локально забруднені ділянки, прилеглі до санітарно-захисних зон складів отрутохімікатів, є територіями з окремими площами високої концентрації речовин, що погіршують якість ґрунту [65, 265].

З метою дослідження просторової міграції хлорорганічних пестицидів відбір зразків ґрунту санітарних зони недіючих складів отрутохімікатів з шару 0–20 см проводили способом румбічної сітки [170]. У якості контрольного зразка використовували ґрунт перелогу.

Ґрунт досліджуваної зони – темно-сірий опідзолений в умовах імпактного забруднення.

Результати досліджень щодо вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів ГХЦГ та його ізомерів α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ; 4,4'-ДДТ та його метаболітів 4,4'-ДДД і 4,4'-ДДЕ у ґрунті санітарних зон недіючих складів агрохімікатів у селах Глинсько та В'язова Жовківського району Львівської області наведені у таблицях 3.1–3.4.

Хлорорганічні пестициди виявлено в усіх зразках ґрунту. Вміст суми ізомерів ГХЦГ у зразках ґрунту (шар 0–20 см), відібраних із санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Глинсько лише на відстані 2 м у західному напрямку від складу перевищував встановлені нормативи у 1,3 рази, тоді як на відстані 50 м в усіх напрямках від складу залишків ГХЦГ не виявлено (табл. 3.1).

Незначне забруднення ґрунту ізомерами ГХЦГ пояснюється меншою стійкістю даного токсиканта у об'єктах довкілля та його великою леткістю, порівняно з ДДТ.

Встановлено значне забруднення ґрунту залишками ДДТ (табл. 3.2). Сумарний вміст ДДТ коливався від 43,0 мкг/кг ґрунту на відстані 50 м у південному напрямку від складу до 2435,4 мкг/кг (24, 3 ГДК) на відстані 10 м у західному напрямку. Загалом, простежується тенденція поступового зниження вмісту знайденого токсиканта по мірі відділення від складу.

Таблиця 3.1

Концентрація залишкових кількостей ГХЦГ та його ізомерів у ґрунті на глибині 0–20 см (с. Глинсько), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	$\sum \alpha\text{-ГХЦГ} + \gamma\text{-ГХЦГ} + \beta\text{-ГХЦГ}$
Північний напрямок				
2 м	н.в.	48,0±1,0	0,2±0,1	48,2±1,0
5 м	н.в.	0,5±0,1	н.в.	0,5±0,1
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Західний напрямок				
2 м	3,1±0,1	128,0±1,0	н.в.	131,1±1,0
5 м	3,2±0,1	34,7±0,2	0,5±0,03	38,4±0,2
10 м	н.в.	50,2±0,2	0,5±0,01	50,7±0,2
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	н.в.	0,5±0,02	н.в.	0,5±0,1
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	н.в.	3,5±0,2	н.в.	3,5±0,2
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу

Проте, у західному напрямку, де на відстані 45 м розташовано сільськогосподарські угіддя, та у східному напрямку, де за збереженими відомостями проводилась заправка хімікатами сільськогосподарської техніки, навіть на відстані 50 м знайдені кількості ДДТ перевищують встановлені гігієнічні нормативи у 2,2 та 1,1 рази відповідно.

Таблиця 3.2

Концентрація залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 0–20 см (с. Глинсько), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	55,7±1,2	21,5±1,0	28,5±0,9	105,4±1,7
5 м	50,3±0,8	17,8±1,8	30,6±1,9	98,7±2,3
10 м	39,7±1,1	18,1±1,0	18,6±0,8	76,4±1,1
50 м	27,3±1,9	7,9±0,4	17,3±1,2	52,5±2,0
Західний напрямок (сільськогосподарські угіддя)				
2 м	937,3±3,8	312,4±2,9	486,0±4,7	1735,7±4,6
5 м	822,5±2,9	259,1±4,0	441,6±4,1	1523,2±4,2
10 м	1363,8±4,7	341,0±2,7	730,6±9,0	2435,4±9,1
50 м	111,5±1,7	46,8±2,4	64,7±2,0	223,1±2,4
Південний напрямок				
2 м	108,7±2,9	36,2±4,5	56,4±1,7	201,3±4,7
5 м	92,6±2,1	23,2±1,7	49,6±1,8	165,4±1,9
10 м	43,9±1,8	17,8±1,3	22,8±1,2	84,5±1,4
50 м	23,2±1,1	6,5±0,3	13,3±2,3	43,0±2,2
Східний напрямок (заправка машин)				
2 м	469,2±3,5	187,7±1,7	281,5±2,0	938,5±3,4
5 м	597,8±4,1	184,8±1,9	304,3±3,9	1086,9±4,0
10 м	804,0±5,2	186,6±4,4	445,1±2,1	1435,7±5,2
50 м	54,7±1,1	23,6±1,7	28,9±1,1	107,2±1,8
ГДК, мкг/кг	100			

Це вказує на масштабне забруднення прилеглої до складу території та необхідність проведення контролю за вмістом хлорорганічних пестицидів у об'єктах оточуючого середовища.

Згідно існуючих показників хімічної деградації ґрунтів, за вмістом ДДТ територія санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Глинсько відповідає:

- задовільному стану – слабо деградовані ґрунти (на відстані 50 м у південному напрямку від складу);
- передкризовому стану, де переважають середньо деградовані ґрунти (південний напрямок на відстані 10 м від складу та північний напрямок – на відстані 5–50 м від складу);
- кризовому стану – сильно деградовані ґрунти (до 2 м у північному напрямку та 50 м у східному напрямку від складу);
- катастрофічному стану – дуже сильно деградовані ґрунти (на відстані 2–5 м у південному напрямку; 2–10 м у східному напрямку та в усіх точках відбору зразків у західному напрямку від складу).

Таке забруднення ґрунтів залишками пестицидів є небезпечним і несе загрозу горизонтальної і вертикальної міграції токсиканта з наступним надходженням небезпечних речовин у ґрунтові води та трофічні ланцюги.

За вмістом суми ізомерів ГХЦГ стан ґрунтів санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Глинсько характеризується як:

- катастрофічний – знаходиться безпосередньо біля будівлі у західному напрямку (2 м);
- передкризовий – у тому ж напрямку на відстані 5–10 м та у північному напрямку – на відстані 2 м.

В інших точках відбору ґрунти мали нормальний та задовільний стан за показниками забруднення залишками ГХЦГ.

У зразках ґрунту (шар 0–20 см), відібраних у межах санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. В'язова, вміст ізомерів ГХЦГ не перевищував

гранично допустимих концентрацій і коливався в межах 0,2 – 76,3 мкг/кг ґрунту (табл. 3.3)

Таблиця 3.3

**Концентрація залишкових кількостей ГХЦГ та його ізомерів у ґрунті
на глибині 0–20 см (с. В'язова), мкг/кг**

Відстань від джерела забруднення	α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	$\sum \alpha\text{-ГХЦГ} + \gamma\text{-ГХЦГ} + \beta\text{-ГХЦГ}$
Північний напрямок				
2 м	н.в.	0,5±0,03	н.в.	0,5±0,03
5 м	н.в.	0,2±0,01	н.в.	0,2±0,01
10 м	н.в.	0,5±0,02	н.в.	0,5±0,02
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	н.в.	1,5±0,03	н.в.	1,5±0,03
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	н.в.	21,2±0,9	0,7±0,04	21,9±1,0
5 м	н.в.	70,2±1,4	6,1±0,1	76,3±1,5
10 м	н.в.	71,0±1,7	0,4±0,02	71,4±1,8
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Західний напрямок				
2 м	н.в.	2,2±0,1	н.в.	2,2±0,1
5 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

Проте, вміст гексахлорциклогексана у ґрунті південного напрямку на рівні 21,9 – 76,3 мкг/кг є значно вищим від фонового забруднення сільськогосподарських угідь залишками ГХЦГ та може свідчити про факт зберігання даного пестициду на даному складі в минулому.

У межах цієї ж санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. В'язова знайдено і ДДТ (табл. 3.4). Залишки цього пестициду у зразках шару ґрунту 0–20 см, відібраних на відстані 5 та 10 м у південному напрямку від складу, були на рівні ГДК.

Таблиця 3.4

Концентрація залишкових кількостей ДДТ та його метаболітів у ґрунті на глибині 0–20 см (с. В'язова), мкг/кг

Відстань від джерела забруднення	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Північний напрямок				
2 м	5,7±0,6	н.в.	0,3±0,1	6,0±0,6
5 м	0,1±0,03	н.в.	н.в.	0,1±0,03
10 м	1,1±0,2	н.в.	н.в.	1,1±0,2
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Східний напрямок				
2 м	7,9±0,8	0,5±0,1	2,1±0,2	10,5±0,8
5 м	9,1±0,9	1,8±0,2	6,4±0,3	17,3±0,9
10 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
50 м	н.в.	н.в.	н.в.	н.в.
Південний напрямок				
2 м	9,8±0,3	0,7±0,04	6,4±0,2	16,9±0,3
5 м	109,2±4,5	1,1±0,06	9,1±0,7	119,4±5,2
10 м	70,0±1,6	0,6±0,01	30,1±1,2	100,7±1,7
50 м	8,6±0,7	н.в.	н.в.	8,6±0,8
Західний напрямок				
2 м	7,5±0,6	н.в.	5,3±0,1	12,8±0,7
5 м	1,0±0,04	н.в.	0,4±0,01	1,4±0,05
10 м	0,5±0,01	н.в.	н.в.	0,5±0,01
50 м	2,6±0,09	н.в.	1,9±0,07	4,5±0,1
ГДК, мкг/кг	100			

Примітка: н.в. – не виявлено на рівні чутливості методу.

В усіх інших випадках сумарний вміст ДДТ не перевищував встановлених гігієнічних нормативів і був фоновим для сільськогосподарських угідь України. Загалом, з віддаленістю від складу, вміст токсиканта у ґрунті зменшувався.

Дещо підвищене забруднення ґрунту залишками ДДТ у південному напрямку можна пояснити наявністю в минулому в даному місці майданчика для заправки сільськогосподарської техніки, приготування робочих розчинів пестицидів та інших технологічних зон.

Згідно агроекологічних показників хімічної деградації ґрунтів за вмістом залишків ГХЦГ, санітарна зона складу отрутохімкатів с. В'язова південному напрямку на відстані 2–10 м відповідає передкризовому стану. В інших точках відбору зразків ґрунту – нормальному стану (не деградовані ґрунти).

За вмістом суми ізомерів та метаболітів ДДТ у південному напрямку на відстані 50 та 10 м ґрунти – середньо деградовані (передкризовий стан), в інших випадках – не деградовані та слабо деградовані ґрунти (до 0,5 ГДК).

Такий вміст залишків хлорорганічних пестицидів у ґрунті санітарної зони складу отрутохімкатів може свідчити про нетривалий термін або незначні об'єми зберігання пестицидів у складському приміщенні.

3.2. Співвідношення компонентів забруднення – ізомерів та метаболітів ДДТ і ГХЦГ

У процесі трансформації пестицидів в ґрунті з'являються їх метаболіти. За співвідношенням вмісту ДДТ та його метаболітів можна судити про активність процесу трансформації ДДТ та самоочищення ґрунтів від ксенобіотика.

Виявлення в ґрунтах сільськогосподарських угідь або багаторічних насаджень певного природно-кліматичного регіону залишків ДДТ у співвідношенні (ДДЕ+ДДД): ДДТ < 1, що відповідає менш ніж 50%-му зникненню інсектициду, відображає слабковиражену його трансформацію і свідчить про відносно недавнє забруднення середовища цим препаратом. Виявлення в ґрунтах залишків ДДТ у співвідношенні (ДДЕ+ДДД): ДДТ > 1, що відповідає більш ніж 50%-му зникненню інсектициду, відображає

сильновиражену його трансформацію і свідчить про давнє забруднення середовища цим препаратом. Крім того, відношення ДДЕ:ДДД >1 може свідчити про переважно аеробний механізм трансформації ДДТ, а ДДЕ:ДДД <1 – про переважно анаеробний механізм трансформації ДДТ [1, 5, 8, 42, 323, 328].

Метаболізм ДДТ у об'єктах довкілля та живих організмах проходить двома шляхами з утворенням стійких метаболітів ДДЕ (4,4'-дихлордифенілдихлоретилен) та ДДД (4,4'-дихлордифенілдихлоретан) [241, 286]. ДДТ в анаеробних умовах розкладається швидше, ніж в аеробних, що обумовлено різним механізмом розкладення.

Розраховано процентне співвідношення ізомерів та метаболітів ДДТ у ґрунті санітарної зони недіючого складу агрохімікатів с. Глинсько Жовківського району (рис 3.1). Таке співвідношення свідчить про давнє забруднення ґрунту даним ксенобіотиком та про проходження сильно вираженої його трансформації. Практично в усіх сільськогосподарських угіддях більшу частину метаболітів ДДТ складає 4,4'-ДДЕ.

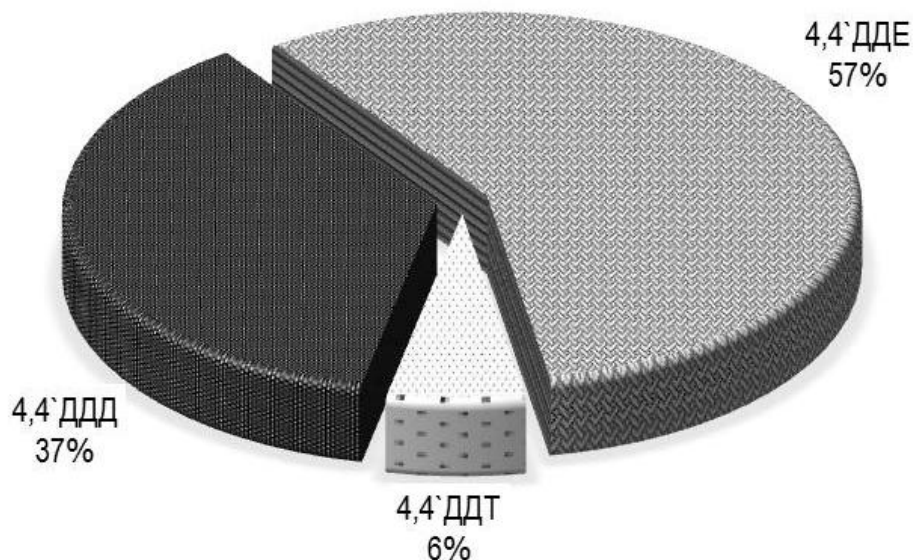


Рис. 3.1. Співвідношення метаболітів ДДТ у темно-сірому опідзоленому ґрунті зони недіючого складу агрохімікатів с. Глинсько Жовківського району

Як видно з наведеного рисунку, незважаючи на давність надходження токсиканта, у ґрунті ще наявна певна кількість неметаболізованого 4,4'-ДДТ. Більший вміст ДДД ніж ДДЕ свідчить про переважно анаеробний механізм трансформації ДДТ.

Розраховано процентне співвідношення ізомерів та метаболітів ДДТ у ґрунті санітарної зони недіючого складу агрохімікатів с. В'язова Жовківського району (рис 3.2).

Основну частину складають метаболіти 4,4'-ДДЕ (53%) та 4,4'-ДДД (29%), найменшу – 4,4'-ДДТ (18%). Такий вміст ізомерів та метаболітів ДДТ говорить про процес інтенсивної трансформації пестициду та про давнє забруднення ґрунту даним ксенобіотиком.

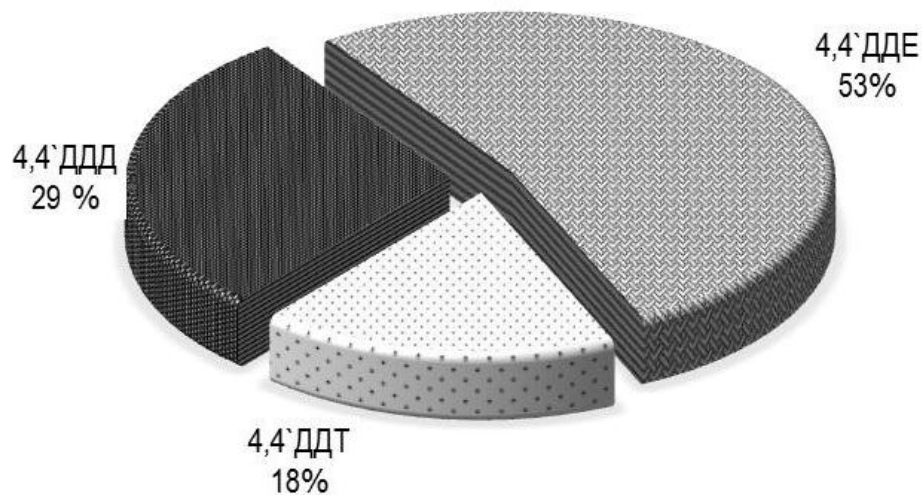


Рис. 3.2. Співвідношення метаболітів ДДТ у темно-сірому опідзоленому ґрунті зони недіючого складу агрохімікатів с. В'язова Жовківського району

Розклад ГХЦГ у ґрунті відбувається під дією мікроорганізмів. Перша стадія процесу – відщеплення HCl, проходить в анаеробних умовах. Наступна стадія деструкції відбувається повільно при збереженні анаеробних умов та швидко в аеробних умовах.

Виявлення в ґрунтах сільськогосподарських угідь або багаторічних насаджень відносно високого вмісту α - або γ -ізомера по відношенню до β -ізомеру може свідчити про недавнє забруднення середовища відповідно

технічним препаратом ГХЦГ та слабо виражену його трансформацію, головним чином під впливом мікроорганізмів. Виявлення в ґрунтах відносно високого вмісту β -ГХЦГ по відношенню з іншими ізомерами може свідчити про давнє забруднення технічним препаратом ГХЦГ та сильно виражену його трансформацію. Відомо, що β -ГХЦГ є найбільш стабільним серед ізомерів ГХЦГ [32, 34].

Базуючись на отриманих даних розраховано процентне співвідношення ізомерів ГХЦГ (α -ГХЦГ; β -ГХЦГ; γ -ГХЦГ) у ґрунті санітарної зони недіючого складу агрохімікатів с. В'язова та с. Глинсько Жовківського району, що дало змогу оцінити ступінь трансформації ГХЦГ.

Таким чином, у зразках ґрунту 96–100% від сумарної кількості ГХЦГ складав β -ізомер, що свідчить про давнє забруднення інсектицидом та майже повну його трансформацію до найбільш стійкого у довкіллі ізомеру.

3.3. Міграція та акумуляція хлорорганічних забруднень за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту

Вертикальна міграція пестицидів по профілю ґрунту залежить від просторової конфігурації молекул пестицидів та адсорбційної ємності ґрунту. До підвищеної адсорбції здатні глинисті мінерали (монтморилоніт, вермикуліт, ілліт), а також органічні та гумінові кислоти. На адсорбційну здатність пестицидів впливають кислотність (рН) ґрунтового розчину та муміфіковані органічні речовини в ґрунті, які в кислому середовищі здатні зв'язувати деякі пестициди настільки міцно, що вони втрачають свою біологічну активність. Крім того, значний вплив має насичення ґрунту киснем [31, 211, 227, 258, 346, 349].

Рівень забруднення ґрунтів ДДТ залежить від ґрунтових умов трансформації та міграції основного продукту та його метаболітів, що визначають здатність ґрунту до самоочищення. Факторів, під впливом яких здійснюються ці процеси, небагато. У воді ДДТ розчиняється надзвичайно

слабко ($\approx 0,001$ мг/л). Мігрує він переважно у вигляді водної суспензії. Руйнуванню ДДТ сприяє лужна реакція ґрунтового розчину, іони заліза, світло, особливо ультрафіолетові промені, деякі ґрунтові мікроорганізми та інші фактори [31]. Головний же фактор трансформації ДДТ, що визначає активність і інших, – це анаеробні умови. Повний розпад ГХЦГ та ДДТ проходить за період від 14 до 142 років залежно від ґрунтово-кліматичних умов [163, 168].

Вертикальна міграція відбувається під дією молекулярної дифузії з капілярною вологою, низхідної течії гравітаційної води, ексудації кореневою системою рослин, у результаті дифузії з ґрунтовим повітрям, у процесах сорбції та десорбції, переміщенні розчинів, емульсій, суспензій. Десорбція пестициду із ґрунтово-вбирного комплексу визначається іонно-обмінними реакціями, температурним фактором, вологістю ґрунту і суттєво залежить від природи препарату. На значні відстані пестициди переміщуються під дією потоку гравітаційної води, що виникає після дощу або зрошення. При зв'язуванні пестицидів з органічною речовиною ґрунту відбувається зниження їх токсичного впливу на рослини, ґрунтові організми і водночас гальмування деградації токсикантів за рахунок зменшення їх доступності рослинам.

Особливе занепокоєння викликає накопичення хлорорганічних пестицидів у кореневмісному шарі ґрунту. Тому, з метою недопущення забруднення харчової продукції необхідно володіти знаннями щодо особливостей процесів міграції та акумуляції досліджуваних ксенобіотиків за профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту [25, 121, 168, 182, 233, 333].

Враховуючи здатність хлорорганічних пестицидів мігрувати профілем ґрунту, було досліджено зразки ґрунту, відібрані до глибини 1 м пошарово через кожні 20 см у зонах з максимальними рівнями забруднення (на відстані 10 м у західному та східному напрямках від складу отрутохімікатів с. Глинсько). Встановлено закономірність міграції ДДТ профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту (табл. 3.5, рис. 3.3).

**Міграція ДДТ та його метаболітів профілем темно-сірого опідзоленого
грунту (с. Глинсько), мкг/кг**

Глибина відбору зразків, см	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ + ДДД + ДДЕ
Західний напрямок				
0–20	341,0±2,7	1363,8±4,7	730,6±9,0	2435,4±9,1
20–40	346,2±1,0	917,6±2,1	467,5±7,0	1731,3±4,8
40–60	488,9±3,3	1610,6±8,4	777,1±4,7	2876,0±9,1
60–80	776,1±2,3	1834,3±9,2	917,1±6,1	3527,5±12,1
80–100	327,7±5,1	1056,9±4,8	437,6±2,4	1822,2±8,6
Східний напрямок				
0–20	186,6±4,4	804,0±5,2	445,1±2,1	1435,7±5,2
20–40	204,6±3,1	532,1±4,4	286,5±1,7	1023,2±4,1
40–60	244,9±2,6	888,1±2,4	398,2±2,0	1531,2±4,8
60–80	311,5±2,9	934,4±5,6	586,3±1,6	1832,2±7,3
80–100	167,6±1,8	562,1±4,7	256,4±2,0	986,1±4,2
ГДК, мкг/кг	100			

Так, в основному кореневмісному шарі ґрунту (0–40 см) рівні забруднення залишками хлорорганічних пестицидів були в межах 10–24 ГДК, причому у шарі ґрунту 0–20 см кількості сумарного вмісту ДДТ були дещо вищими, ніж у шарі 20–40 см. Це можна пояснити кращою гумусованістю верхнього шару ґрунту, наявністю дернини, що є певним природнім акумулятором речовин різної природи, в тому числі і забруднюючих.

Максимальні кількості ДДТ знайдено на глибині 60–80 см (18 ГДК у східному напрямку та 35 ГДК у західному напрямку). Дана глибина відповідає ілювіальному горизонту ґрунту, для якого характерні виразні ознаки акумуляції винесених з верхніх горизонтів речовин, здебільшого колоїдів, які й затримують токсикант. Максимальні кількості ДДТ знайдено

на глибині 60–80 см (18 ГДК у східному напрямку та 35 ГДК у західному напрямку). Дана глибина відповідає ілювіальному горизонту ґрунту, для якого характерні чіткі ознаки акумуляції винесених з верхніх горизонтів речовин, здебільшого колоїдів, які й затримують токсикант.

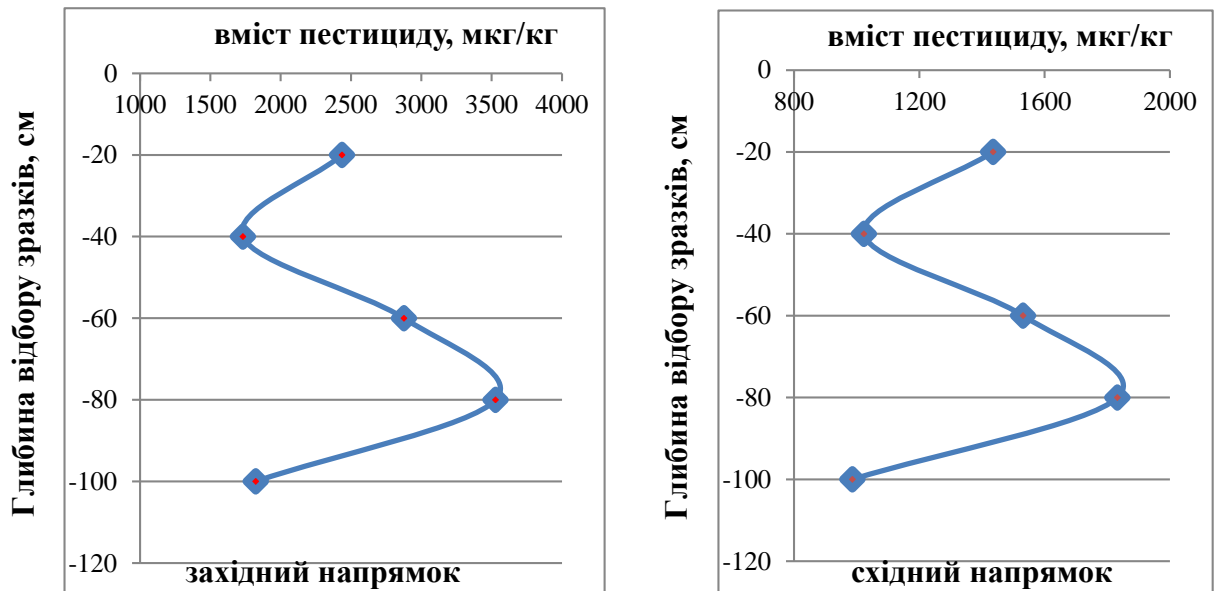


Рис. 3.3. Міграція метаболітів ДДТ профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту в різних напрямках від складу агрохімікатів (с. Глинсько Жовківського району)

Навіть на глибині 1 м кількості знайденого ДДТ перевищували встановлені гігієнічні нормативи в 9,9 та 18 разів (у східному та західному напрямках відповідно), що при близькому заляганні ґрунтових вод несе небезпеку їх забруднення.

Стовідсоткове прогнозування поведінки пестицидів в системі “ґрунт-рослина” неможливе через існування таких факторів, як: кліматичні умови місцевості, інтенсивність надходження цих ксенобіотиків у ґрунт. До цих факторів можна віднести ще й те, що потоки речовин у ґрунті зв’язані з нижніми шарами атмосфери, поверхневими і підземними водами, рослинністю, які теж здатні змінюватися [10, 90, 91, 210, 281, 310, 314, 335].

Зважаючи на давність забруднення ґрунтів хлорорганічними пестицидами, науковий інтерес викликає процес міграції та акумуляції ксенобіотиків профілем ґрунту. Встановлено три головних шляхи міграції ХОП у ґрунті. Це проникнення всередину агрегатів, дифузія всередину мікрочасточок та транспортування і сорбція в мікропорах [9, 48, 227, 243, 262, 337].

Визначальну бар'єрну роль у ґрунті щодо ксенобіотиків виконує органічна речовина, яка здатна сорбувати значну частину токсикантів і тим самим перешкоджати їх потраплянню в рослини і ґрунтові води. Інтенсивність накопичення хлорорганічних пестицидів та їх похідних у гумусовому горизонті у великій мірі залежить від реакції середовища і від того, які аніони переважають у ґрунтовому розчині [36, 48, 48, 72, 87, 351]. Під дією пестицидного забруднення токсикантами виникає хімічна деградація ґрунтів, що призводить до зміни функцій ґрунту, як елемента природного середовища, кількісного та якісного погіршення його властивостей і режимів та зниження природно-господарського значення земель [203].

Одним з основних завдань агроекологічного моніторингу є дослідження впливу агротехнічних заходів, що застосовуються в сільському господарстві, на якість і безпеку рослинницької сировини. До агротехнічних заходів у першу чергу слід віднести широке використання в сільському господарстві хімічних засобів захисту рослин – пестицидів, застосування яких може призвести до негативного впливу на довкілля, рослинний та тваринний світи, здоров'я людини.

Особливість екотоксикологічного моніторингу пов'язана з тим, що пестициди, які надійшли у екосистеми, з часом під дією зовнішніх чинників, таких як температура, вологість, ультрафіолетове опромінення, ґрунтові мікроорганізми, здатні розкладатись до нетоксичних речовин. Детоксикація органічних сполук у об'єктах довкілля проходить через велику кількість

стадій і в деяких випадках продукти метаболізму проявляють вищу персистентність, або токсичність, ніж вихідні речовини.

За даними літературних джерел забруднення ДДТ ґрунтів складається із сумарного вмісту ізомерів та метаболітів (4,4'-ДДТ, 2,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДЕ, 2,4'-ДДД, 2,4'-ДДЕ), причому основними складниками цієї величини є стійкі продукти дегідрогалогенування і відновного дегідрогалогенування 4,4'-ДДТ – 4,4'-ДДЕ та 4,4'-ДДД [1, 73, 82, 174, 241, 305].

Внаслідок розпадання 4,4'-ДДТ, зазвичай, утворюються дві інші речовини: 1,1-дихлор-2,2-біс(4-хлорфеніл)етан (ДДД) та 1,1-дихлор-2,2-біс-(4-хлорфеніл)етилен (ДДЕ). Ці речовини присутні як забруднювальні домішки у препаратах ДДТ. Їх фізичні та хімічні властивості є аналогічними властивостями ДДТ, проте вони відзначаються ще більшою стійкістю у довкіллі порівняно власне з ДДТ. Щодо їх екологічно обґрунтованого регулювання та видалення, то вміст ДДЕ та ДДД слід вважати еквівалентним концентрації ДДТ [177, 187].

Для того, щоб отримати достовірні дані щодо закономірності розподілу та особливостей фізико-хімічної міграції хлорорганічних пестицидів та їх похідних у ґрунтах, необхідно вивчати і досліджувати природне середовище цілісно, на усіх рівнях організації. Стає абсолютно зрозумілою задача термінової організації ведення агроекологічного моніторингу на ділянках, що досягли критичного стану. Тому, актуальним є проведення екотоксикологічної оцінки ґрунтів санітарних зон складів агрохімікатів за вмістом стійких хлорорганічних пестицидів.

Висновок до розділу 3

На прикладі двох закинутих складів, що розташовані в зоні Західного Лісостепу, показано рівні різного забруднення ґрунтів санітарних зон хлорорганічними пестицидами. Міграція хлорорганічних пестицидів у нижні

шари ґрунту відбулася незалежно від рівня забруднення ґрунтів залишками пестицидів, хлорорганічні пестициди знайдено на глибині до 1 м профілю темно-сірого опідзоленого ґрунту.

Такий пестицид, як ДДТ та його метаболіти, виявлено у верхньому орному шарі (0–20 см) у концентраціях вищих за ГДК у 24,3 рази, що можна пояснити здатністю ґрунту максимально акумулювати пестициди. Отже, у родючих структурованих ґрунтах максимальна акумуляція спостерігатиметься у верхньому шарі. У ґрунтах з низьким вмістом гумусу слід очікувати міграцію пестицидів профілем ґрунту і підвищений ризик забруднення ґрунтових вод.

Характерним є значне накопичення залишків ДДТ у шарі ґрунту 60–80 см на відстані від складу 10 м у західному напрямку на рівні 35,2 ГДК (ілювійні горизонти). Цей процес пояснюється генетичними особливостями темно-сірих опідзолених ґрунтів, в яких верхня частина гумусового горизонту (25-35 см) добре елювійована, а нижня (30-60 см) – ілювійована, глибше залягає ілювіальний горизонт. В ілювіальному горизонті збільшується щільність будови та зменшується шпаруватість ґрунту. Ця властивість темно-сірого опідзоленого ґрунту формує природній бар'єр на шляху міграції хімічних речовин, в тому числі і ксенобіотиків.

Отже, процес міграції ізомерів та метаболітів хлорорганічних пестицидів профілем ґрунту безпосередньо залежить від генетичних особливостей ґрунту, а локалізація їх може бути джерелом додаткового надходження токсикантів в органи рослин, що мають потужну кореневу систему.

Показано, що міграція хлорорганічних пестицидів у нижні шари ґрунту в межах одного ґрунту пояснюється особливістю експлуатації санітарних зон складів агрохімікатів. На сьогодні не вдалося віднайти та відновити документацію щодо експлуатації складів, тим більше відновити схеми технологічних зон (місцезнаходження майданчиків для знезараження транспортних засобів, місць затарювання агрохімікатами

сільськогосподарського транспорту, ям знезараження тари після використання пестицидів тощо). Тому, при відборі зразків ґрунту не можна достовірно встановити, на яку технологічну зону ми потрапили.

За результатами аналітичних досліджень визначено ступінь хімічної деградації ґрунтів за вмістом хлорорганічних пестицидів (ДДТ та ГХЦГ). В цілому результати досліджень показують, що забруднення в районі складу отрутохімікатів має плямистий характер.

Так, за вмістом ДДТ територія санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Глинсько відповідає: передкризовому стану (середньо деградовані ґрунти) у південному напрямку на відстані 10 м від складу та північному напрямку на відстані 5–50 м від складу; кризовому стану (сильно деградовані ґрунти) до 2 м у північному напрямку та 50 м у східному напрямку від складу; катастрофічному стану (дуже сильно деградовані ґрунти) на відстані 2–5 м у південному напрямку та в усіх точках відбору зразків у західному напрямку від складу; задовільному стану (слабо деградовані ґрунти) на відстані 50 м у південному напрямку від складу.

За вмістом суми ізомерів ГХЦГ стан ґрунтів санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Глинсько характеризується як: катастрофічний – на відстані 2 м у західному напрямку від складу; передкризовий – у тому ж напрямку на відстані 5–10 м та у північному напрямку – на відстані 2 м. В інших точках відбору ґрунти мали нормальний та задовільний стан за показниками забруднення залишками ГХЦГ.

Результати досліджень за три роки, представлені в цьому розділі, вказують на те, що ґрунтовий покрив залишається загрозово забрудненим залишками стійких хлорорганічних пестицидів. Постійна присутність та міграція залишків пестицидів у ґрунтах зони їх локального зберігання зумовлені фізико-хімічними властивостями як токсиканта, так і середовища його поширення, а також персистентністю та факторами, що зумовлюють емісію та масоперенесення ксенобіотиків і є свідченням актуальності проблеми забруднення ґрунтів санітарних зон складів агрохімікатів

забороненими хлорорганічними пестицидами і необхідності розробки способів ремедіації забруднених територій.

Основні наукові результати розділу опубліковані у працях автора [90, 93, 94, 97].

РОЗДІЛ 4

АКУМУЛЯЦІЯ ТА ТРАНСЛОКАЦІЯ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У РОСЛИНАХ

Однією з найбільш актуальних проблем для нашої країни є багаторічна хімізація сільського господарства та залишені у спадок, у більшості випадків нині не діючі, склади отрутохімікатів, які створюють серйозну небезпеку для довкілля та здоров'я людини. Кількісні та якісні характеристики рослинності у межах санітарно-захисних зон складів пестицидів можуть слугувати індикаційними показниками ступеня забруднення ґрунту токсикантами. Тому, важливо не лише проводити моніторингові дослідження стану прилеглих до складів територій на предмет їх забруднення токсикантами, але й розробляти й впроваджувати ефективні технології ремедіації забруднених земель, особливо у регіонах, де рівні накопичення ксенобіотиків наближаються до гранично допустимих, або перевищують їх [168].

4.1. Оцінка видового складу фітоценозу поблизу об'єктів тривалого зберігання пестицидів

Дія пестициду на рослину може бути прямою чи опосередкованою. Пряма дія виявляється в результаті безпосереднього проникнення токсиканта у рослину через корені, стебла, листя. Опосередкована дія препарату на рослину може бути результатом більш активного або пригніченого розвитку мікрофлори ґрунту під впливом застосованого пестициду, а також режиму живлення. При надходженні препарату в рослину, він швидко поширюється по її судинній системі і проникає у різні органи й тканини, або локалізується на окремих ділянках проникнення. Залежно від цього дія пестициду на рослину може бути загальною або локальною. Стимулюючу дію пестицидів використовують при передпосівній обробці насіння або обприскуванні

рослин для підвищення схожості та енергії проростання насіння, прискорення росту й розвитку рослин, для збільшення площі листкової поверхні.

Відповідна реакція рослин при обробці їх пестицидами залежить від анатоמו-морфологічних особливостей (товщини кутикули, кількості й розміру порохів тощо), які зумовлюють у багатьох випадках можливість і швидкість проникнення препарату в рослину. Крім того, вона зумовлена особливостями фізіологічних і біохімічних процесів у рослинах, які в одних випадках приводять до швидкого знешкодження токсиканту, а в інших – до пригнічення життєвих функцій, у третіх – до посилення роботи захисних механізмів, що мобілізують на подолання негативної дії пестицидів додаткові ресурси поживних речовин.

За нашими спостереженнями у структурі рослинних угруповань територій, прилеглих до складів агрохімікатів, присутні як токсикотолерантні, так і чутливі до токсичного впливу види рослин, що пов'язано з наявністю комплексу токсикантів та їх нерівномірним розподілом у ґрунті. Відокремити вплив певного препарату в польових умовах полікомпонентного забруднення ґрунту неможливо. Можна лише оцінити реакцію рослин на весь комплекс забруднюючих речовин, присутніх у ґрунті, за даних умов середовища.

Для оцінки рослинного угруповання санітарно-захисної зони складу агрохімікатів с. Глинсько Жовківського району нами було проаналізовано такі показники, як видовий склад фітоценозу; видова насиченість і густина рослинного покриву на 1 м² досліджуваної території на різних відстанях від джерела забруднення [94, 303].

Для виявлення змін у рослинному угрупованні з віддаленням від джерела забруднення територію навколо складського приміщення радіусом 50 м умовно поділили на 12 секторів (дослідних ділянок), розміщених у південному, північному, східному та західному напрямках на відстанях

1-50 м від приміщення складу. У межах кожного з секторів закладали по 3–4 облікові рамки.

Рослинне угруповання досліджуваної території представлено 21 видом дикорослих рослин. Виявлено, що з віддаленням від джерела забруднення у всіх напрямках збільшується густина рослинного покриву та видова насиченість рослинного угруповання. Порівняння облікових ділянок за кількістю видів та густиною рослинного покриву на різній відстані від джерела забруднення протягом дослідних років показало, що відбувається поступове заростання забрудненої території.

Найменша видова насиченість та мінімальна щільність рослинного покриву спостерігається у безпосередній близькості до джерела забруднення (2 – 10 м). Ці показники свідчать про наявність фітотоксикантів у ґрунті у значних концентраціях, що виключають наявність чутливих до токсичного впливу видів рослин.

При полікомпонентному забрудненні ґрунту насіннєве розмноження рослин має другорядне значення, завдяки посиленому токсичному впливу на проростки, тому багаторічні рослини (лопух великий, пирій повзучий, кропива дводомна та ін.), що здатні до вегетативного розмноження набувають більшого поширення. На більшості облікових ділянок домінують багаторічники, лише з віддаленістю від складу частка як однорічних, так і дворічних видів зростає. Максимальна частка багаторічних рослин (80%) була виявлена у межах ділянки 50 м від джерела забруднення (рис. 4.1).

У складі фітоценозу досліджуваної території присутні як рудеральні бур'яни, так і лучні види. З віддаленням від джерела забруднення зростає частка лучної рослинності. Отже, рослинне угруповання змінюється за видовим багатством, набором видів, густиною рослинного покриву, кількістю ботанічних родин та агробіологічних груп у залежності від близькості до джерела забруднення. В умовах полікомпонентного забруднення території формується фітоценоз, в якому переважають багаторічні види рослин із здатністю до вегетативного розмноження.

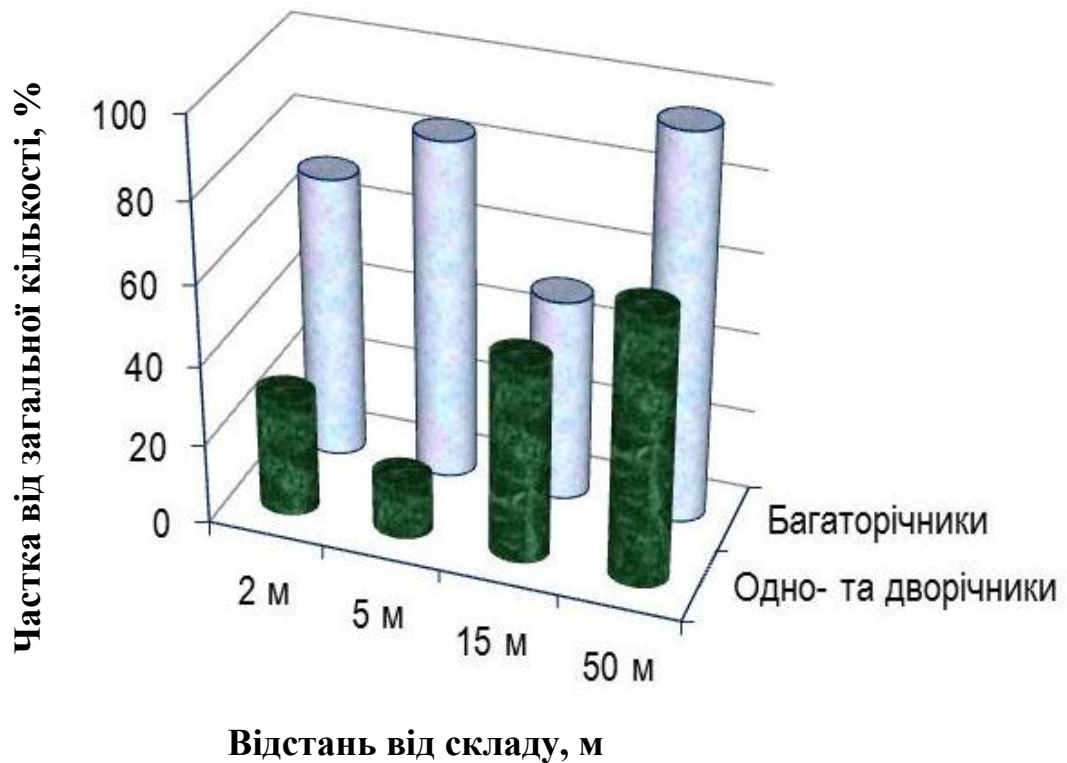


Рис. 4.1. Структура рослинного угруповання за тривалістю життя рослин

Кількісні та якісні характеристики рослинності у межах санітарно-захисних зон складів пестицидів можуть слугувати індикаційними показниками ступеня забруднення ґрунту токсикантами.

Отримані результати щодо фітотоксичності ґрунту та домінування у структурі місцевого фітоценозу багаторічних видів, здатних до вегетативного розмноження, дозволяють зробити припущення, що в умовах полікомпонентного забруднення ґрунту високими концентраціями пестицидів насіннєве розмноження навіть у стійких видів зводиться до мінімуму або й узагалі відсутнє. У літературі є дані щодо фертильності та втрати життєздатності пилку у рослин, а також збільшення рівня структурних мутацій хромосом у репродуктивних клітинах як результату хронічної дії пестицидів [193, 254]. У зв'язку з цим виникає питання чи формують рослини в умовах полікомпонентного забруднення ґрунту життєздатне

насіння, здатне до проростання, і чи впливають залишки пестицидів у ґрунті на схожість насіння місцевих та заносних видів.

За відсутності забруднення у природних умовах запас насіння різних видів рослин, наявний у ґрунті, щороку поповнюється новим “урожаєм”. Насіння проростає малими порціями за сприятливих умов (температури, освітлення, вологості, газового режиму, наявності нітратів у ґрунтового розчині). Повноцінні сходи з’являються з глибини близько 5, не більше 7–8 см. Повне очищення ґрунту дослідники спостерігали лише через 24 роки за умов відсутності надходження нових порцій насіння у ґрунт [200, 201]. У природі в умовах забруднення ґрунту на здатність насіння до проростання можуть негативно впливати як токсиканти, так і метеорологічні умови.

У табл. 4.1 наведено перелік видів рослин місцевого фітоценозу у межах та поблизу точок відбору дослідних зразків (результати облікових досліджень).

За отриманими результатами досліджень та даними облікових обстежень дослідних років можна зробити висновок, що на відстані 50 м від складу, де забруднення ґрунту залишками хлорорганічних пестицидів зменшується, складаються кращі умови для насінневого розмноження рослин та максимального проростання рослин у весняний період, що підтверджується найбільшою густиною рослинного покриву та кількістю представлених видів у природних умовах у порівнянні з іншими варіантами. Ґрунт, відібраний на відстанях 2 та 10 м від складу, забруднений значними концентраціями хлорорганічних пестицидів. Тому, порівняно з обліком рослинності на відстані 50 м від складу, видова різноманітність та густина рослинного покриву на досліджених ділянках помітно збіднена. Закріплення деяких дикорослих рослин у рослинному угрупованні свідчить про толерантність цих видів до негативного впливу пестицидів.

**Усереднені дані щодо видового складу фітоценозу на різних
відстанях від складу отрутохімікатів**

Відстань від складу	Кількість особин на 1 м ²		Перелік видів
	видів	рослин	
1	2	3	4
2	9	124	<p>деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i> L.)</p> <p>лопух великий (<i>Arctium lappa</i> L.)</p> <p>полин гіркий (<i>Artemisia absinthium</i> L.)</p> <p>полин звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i> L.)</p> <p>пирій повзучий (<i>Elymus repens</i> (L.) Gould)</p> <p>кропива дводомна (<i>Urtica dioica</i> L.)</p> <p>кульбаба лікарська (<i>Taraxacum officinale</i> Wigg.)</p> <p>тонконіг вузьколистий (<i>Poa angustifolia</i> L.)</p> <p>амброзія полинолиста (<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.)</p>
5	13	151	<p>деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i> L.)</p> <p>лопух великий (<i>Arctium lappa</i> L.)</p> <p>полин гіркий (<i>Artemisia absinthium</i> L.)</p> <p>полин звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i> L.)</p> <p>пирій повзучий (<i>Elymus repens</i> (L.) Gould)</p> <p>різак звичайний (<i>Falcaria vulgaris</i>)</p> <p>тонконіг лучний (<i>Poa pratensis</i> L.)</p> <p>кропива дводомна (<i>Urtica dioica</i> L.)</p> <p>кульбаба лікарська (<i>Taraxacum officinale</i> Wigg.)</p> <p>тонконіг вузьколистий (<i>Poa angustifolia</i> L.)</p> <p>амброзія полинолиста (<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.)</p> <p>куничник наземний) <i>Calamagrostis epigeios</i> L.)</p> <p>злінка канадська (<i>Erigeron canadensis</i> L.)</p>

1	2	3	4
10	7	79	<p>деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i> L.) полін звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i> L.) пирій повзучий (<i>Elymus repens</i> (L.) Gould) лопух великий (<i>Arctium lappa</i> L.) різак звичайний (<i>Falcaria vulgaris</i>) кульбаба лікарська (<i>Taraxacum officinale</i> Wigg.) тонконіг вузьколистий (<i>Poa angustifolia</i> L.)</p>
50	21	278	<p>деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i> L.) лопух великий (<i>Arctium lappa</i> L.) полін гіркий (<i>Artemisia absinthium</i> L.) полін звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i> L.) пирій повзучий (<i>Elymus repens</i> (L.) Gould) різак звичайний (<i>Falcaria vulgaris</i>) тонконіг лучний (<i>Poa pratensis</i> L.) кропива дводомна (<i>Urtica dioica</i> L.) кульбаба лікарська (<i>Taraxacum officinale</i> Wigg.) тонконіг вузьколистий (<i>Poa angustifolia</i> L.) амброзія полинолиста (<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.) куничник наземний (<i>Calamagrostis epigeios</i> L.) злінка канадська (<i>Erigeron canadensis</i> L.) метлюг звичайний (<i>Apera spica venti</i> L.) грястиця збірна (<i>Dactylis glomerata</i> L.) овес персидський (<i>Avena persica</i>) підмаренник чіпкий (<i>Galium aparine</i> L.) морква дика (<i>Daucus carota</i> L.) столокос житній (<i>Bromus secalinus</i> L.) скереда покрівельна (<i>Crepis tectorum</i> L.) конюшина рожева (<i>Trifolium hybridum</i> L.)</p>

Таким чином бачимо, що рослинне угруповання змінюється за видовим багатством, густотою рослинного покриву, кількістю ботанічних родин та

агробіологічних груп у залежності від забруднення ґрунту токсичними речовинами, від відстані до джерела забруднення. В умовах полікомпонентного забруднення території формується фітоценоз, в якому переважають багаторічні види рослин із здатністю до вегетативного розмноження.

4.2. Особливості накопичення хлорорганічних пестицидів дикорослими видами рослин

Раніше вважали, що ліпофільні неполярні та погано розчинні у воді хлорорганічні сполуки такі як ДДТ, поліхлордифеніли, поліхлордобензодіоксини тощо не можуть у високих концентраціях надходити з ґрунту у наземну частину рослини, оскільки коренева шийка створює бар'єр для їх міграції у системі "ґрунт-рослина". Але дослідженнями останніх років показано, що є рослини здатні до гіпернакопичення цих сполук не лише у корені, але й у наземній частині.

Концентрація пестицидів у рослинах визначається комплексом факторів: адсорбцією і властивостями токсиканта, типом ґрунту, видовими і фізіолого-біохімічними особливостями рослин, зокрема потужністю кореневої системи, тривалістю вегетаційного періоду, фазою розвитку та метеорологічними умовами. Сукупність цих факторів визначає нерівномірний розподіл пестицидів у різних частинах рослин [178, 256, 285].

З метою встановлення процесу міграції хлорорганічних пестицидів у системі ґрунт-рослина на відстані 10 м від складу отрутохімікатів с. Глинсько у західному напрямку, де попередніми дослідженнями виявлено максимальні кількості залишків пестицидів, відібрано зразки рослинного матеріалу: полин звичайний, кульбаба лікарська, тонконіг вузьколистий, лопух великий, різак звичайний, пирій повзучий, деревій звичайний. Проведено аналітичні дослідження та встановлено рівні накопичення хлорорганічних пестицидів у біомасі дикорослих видів рослин.

Аналіз рослинних зразків проводили у Лабораторії Львівського обласного державного проектно-технологічного центру охорони родючості ґрунтів і якості продукції «Облдержродючість».

Дослідження виконували у відповідності до існуючих нормативних актів та «Методичних вказівок з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі» [115, 116, 169, 170, 172]. Визначення залишкових кількостей пестицидів проводили методом газової хроматографії за офіційно затвердженими методиками [12, 119, 170] на газовому хроматографі «Кристалл-2000» з детектором по захопленню електронів.

Результати визначень представлено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у біомасі дикорослих видів рослин

Вид рослини	Вміст хлорорганічних пестицидів, мкг/кг						
	α -+ γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	\sum α -ГХЦГ + γ -ГХЦГ + β -ГХЦГ	4,4'- ДДТ	4,4'- ДДД	4,4'- ДДЕ	\sum ДДТ + ДДД + ДДЕ
Полин звичайний	н.в.	24,7±1,3	24,7±1,3	1273,1±3,8	1026,3±4,2	1445,2±3,4	3744,6±9,3
Кульбаба лікарська	н.в.	42,2±3,1	42,2±3,1	1433,8±2,7	1154,9±3,3	1673,1±7,3	4261,8±8,7
Тонконіг вузьколистий	н.в.	19,1±1,7	19,1±1,7	792,8±4,9	358,5±3,0	834,5±3,7	1985,8±4,7
Лопух великий	н.в.	21,8±1,3	21,8±1,3	458,1±6,0	368,2±2,1	573,2±1,7	1399,5±7,3
Різак звичайний	н.в.	18,7±1,1	18,7±1,1	373,6±5,4	178,1±1,2	604,1±2,8	1155,8±3,5
Пирій повзучий	н.в.	15,4±0,9	15,4±0,9	233,7±2,2	104,5±1,7	251,3±1,9	589,5±2,0
Деревій звичайний	н.в.	19,7±2,3	19,7±2,3	132,2±4,0	60,1±1,1	230,4±2,0	422,7±1,6

Примітка: н.в. – не виявлено

Результати досліджень показали, що всі досліджувані види дикорослих рослин здатні до накопичення хлорорганічних пестицидів у своїй біомасі. Причому, найактивніше накопичували ДДТ рослини кульбаби лікарської (4261,8 мкг/кг) та полину звичайного (3744,6 мкг/кг). Дещо поступалися їм рослини тонконогу вузьколистого, лопуха великого, різака повзучого (1155,8–1985,8 мкг/кг). Найнижчою здатністю до накопичення ДДТ характеризувалися рослини пирію повзучого (589,5 мкг/кг) та деревію звичайного (422,7 мкг/кг).

Слід зазначити, що найбільшу частку від сумарної кількості ізомерів та метаболітів ДДТ становив метаболіт ДДЕ. Це свідчить про проходження поряд з екстракцією рослинами токсичних речовин процесу їх біологічної деградації та, як наслідок, поступового очищення ґрунтів від залишків хлорорганічних речовин.

Залишкових кількостей α - та γ -ізомерів ГХЦГ у зразках дослідних рослин не виявлено. Вміст β -ізомеру ГХЦГ коливався в межах 15,4 мкг/кг у біомасі пирію повзучого до 42,2 мкг/кг у біомасі кульбаби лікарської. Такі невисокі значення знайденого ГХЦГ є наслідком незначного забруднення ним ґрунту санітарно-захисної зони досліджуваного складу отрутохімікатів. Таким чином, встановлено здатність дикорослих видів рослин активно екстрагувати з ґрунту залишки хлорорганічних пестицидів.

Згідно даних літератури, перехід ксенобіотиків з ґрунту в рослини залежить від багатьох факторів – виду рослин та їх біохімічного складу, фізико-хімічних властивостей пестицидів, типу ґрунту, рН ґрунту і його вмісту органічної речовини [11, 135, 180].

4.3. Особливості біоаккумуляції та транслокації хлорорганічних пестицидів дикорослими видами рослин

З метою виявлення у структурі фітоценозу, сформованого в умовах високого пестицидного навантаження ґрунту в межах зони складу

отрутохімікатів Жовківського району Львівської області, дикорослих видів рослин з високою здатністю до фітоекстракції та фітодеградації токсикантів, проведено визначення залишкових кількостей ХОП у тканинах рослин та ризосферному ґрунті. На основі отриманих даних про ступінь хімічної деградації ґрунтового покриву навколо складського приміщення, для дослідження на відстані 10 м від складу отрутохімікатів було відібрано рослини з ділянок із максимальними рівнями забруднення ДДТ.

Одним із основних показників здатності рослин до фітоекстракції забруднювачів із забруднених ґрунтів є коефіцієнт транслокації (K_T), який характеризує інтенсивність процесу переходу токсикантів з підземної у надземну частину рослин. Це безрозмірна величина, що визначається як співвідношення вмісту пестицидів у надземних органах рослин до їх вмісту у кореневій системі. Американський вчений Дж. Ввайт вважає, що при значеннях цього коефіцієнта ≥ 1 , рослини володіють високою здатністю переміщувати токсиканти із кореневої у надземну частину та є перспективними для використання у технологіях фітоекстракції [301, 350].

Для рослин кожного виду визначено залишкові кількості хлорорганічних пестицидів окремо у надземних органах рослин і їх кореневій системі та розраховували коефіцієнт біонакопичення K_b (співвідношення вмісту пестицидів у рослині до їх вмісту у ризосферному ґрунті) та коефіцієнт транслокації токсикантів K_T (співвідношення вмісту пестицидів у надземній частині до вмісту у кореневій системі рослин). Серед наведених показників проводили вибір критеріїв фіторемедіаційної спроможності для дикорослих видів рослин. Дані розрахунків представлено в таблиці 4.3.

**Біонакопичення та транслокація ДДТ дикорослими видами рослин
(у перерахунку на абсолютно суху масу рослин)**

Вид рослини	Вміст суми ізомерів та метаболітів ДДТ, мкг/кг			К _б , коефіцієнт біонакопи- чення	К _т , коефіцієнт транслокації
	грунт ризосфери	надземні органи	коренева система		
Полин звичайний	1642,8±4,9	1898,4±2,4	1846,2±2,7	1,14	1,03
Кульбаба лікарська	2174,4±9,7	1661,6±1,9	2600,2±4,6	0,98	0,64
Тонконіг вузьколистий	1576,4±2,7	620,2±0,8	1365,6±1,7	0,63	0,45
Лопух великий	1627,3±3,2	195,3±0,7	1204,2±2,4	0,43	0,16
Різак звичайний	1864,2±4,2	225,4±0,9	930,1±1,3	0,31	0,24
Пирій повзучий	1637,5±2,7	51,0±0,3	538,5±2,0	0,18	0,09
Деревій звичайний	1921,6±3,1	18,1±0,2	404,6±1,8	0,11	0,04
ГДК	100			-	-

Результати досліджень показали, що дикорослі види рослин, толерантні до токсичного впливу пестицидів, здатні активно накопичувати ДДТ у тканинах своїх надземних і підземних органів. Причому, у переважній більшості, досліджувані багаторічні дикорослі рослини здатні до накопичення ДДТ та його метаболітів у значно більших кількостях у тканинах коренів, порівняно з надземними органами. Виключення становив полин звичайний, який при вмісті ДДТ у ґрунті ризосфери у кількості 1642,8 мкг/кг (16,4 ГДК), накопичував пестицид у надземних органах рослин у концентрації 1898,4 мкг/кг у перерахунку на суху масу рослин, а його коренева система – 1846,2 мкг/кг. Найнижчі показники вмісту пестицидів отримано для деревію звичайного, де мінімальні концентрації ДДТ знайдено в надземних органах – 18,1 мкг/кг, а у кореневій системі – 404,6 мкг/кг.

Розрахунки показали тісний корелятивний зв'язок між вмістом ДДТ у ризосферному ґрунті і органах рослини. Найвищі показники коефіцієнтів транслокації і біонакопичення виявлено для рослин полину звичайного, кульбаби лікарської і тонконога вузьколистого. Так, коефіцієнт біонакопичення був максимальним для полину звичайного і становив 1,14, при цьому коефіцієнт транслокації для цього виду складав 1,03. Такі показники свідчать про високу інтенсивність поглинання ДДТ цим видом рослин.

Високі значення коефіцієнтів біонакопичення і транслокації виявлено для кульбаби лікарської (0,98 і 0,64) і для тонконога вузьколистого (0,63 і 0,45). Це підтверджує припущення, що коефіцієнти біонакопичення дикорослих рослин знаходяться в тісному корелятивному зв'язку з коефіцієнтами транслокації, хоча останній не в повній мірі залежить від ступеня забруднення ґрунту ДДТ. Наприклад, виключенням була рослина лопуха великого, де при вмісті в ризосферному ґрунті ДДТ на рівні 1627,3 мкг/кг, коефіцієнт транслокації для цієї рослини становив 0,16. Так, для рослин лопуха великого, різака звичайного, пирію повзучого і деревію звичайного були невисокими показники коефіцієнтів біонакопичення (0,43, 0,31, 0,18 і 0,11) і транслокації (0,16, 0,24, 0,09 і 0,04). Отримані результати підтверджують існування певного фізіологічного бар'єру щодо накопичення рослинами хлорорганічних сполук з ґрунту та залежність такого накопичення від видових особливостей рослин, що є наслідком активізації комплексу захисних механізмів рослинного організму, спрямованих на призупинення процесу міграції токсикантів з ґрунту.

Незважаючи на те, що наведені у таблиці 4.3 види мають невисокі значення коефіцієнтів транслокації, слід враховувати, що це багаторічні рослини, здатні рости в умовах фітотоксичності ґрунту і накопичувати ДДТ та його метаболіти у значних кількостях у тканинах коренів. Це свідчить про можливість застосування даних видів як фітостабілізаторів стійких органічних забруднювачів у ґрунті для запобігання міграційним процесам.

4.4. Інтенсивність біонакопичення хлорорганічних пестицидів рослинами ячменю ярого

Адаптивний потенціал рослин до ряду чинників природного середовища пов'язаний із наявністю у них морфоанатомічних, фізіологічних, генетичних та біохімічних механізмів, які об'єднані в достатньо цілісну систему. Саме ці механізми відіграють основну роль при захисті рослинного організму в разі виникнення певного стресу [39, 140, 224].

Стійкість системи “грунт-рослина” в умовах токсичного навантаження залежить як від здатності ґрунту зменшувати концентрацію забруднювачів у ґрунтового розчині, так і від толерантності самих рослин [25, 140, 201, 272, 282].

Одним із основних завдань сільського господарства в умовах інтенсивного використання пестицидів є забезпечення отримання екологічно безпечної рослинницької продукції, яка була б придатною для споживання людиною і не створювала загрози для її здоров'я. Проблему негативного впливу токсикантів на рослини можна частково вирішити, знаючи принцип розподілу цих ксенобіотиків у органах і тканинах культурних рослин [28, 123, 168, 233].

Основною фітопродукційною функцією ґрунту є створення необхідних умов, які б забезпечували належне проходження процесу онтогенезу культурних рослин, а як наслідок – одержання якісної продукції.

Метою дослідження було поглиблення знань щодо закономірності акумуляції хлорорганічних пестицидів однією з основних стратегічних сільськогосподарських культур нашої держави – ячменю ярого за умов Західного Лісостепу України [95, 303].

Мікроділянковий польовий дослід було закладено в межах розташування сільськогосподарських угідь, що розміщені менше, ніж за 50 м у західному напрямку від складу отрутохімкатів с. Глинсько, де попередніми дослідженнями встановлено забруднення ґрунту залишками

хлорорганічних пестицидів на рівні 2,2 ГДК. Дослідження проводили впродовж 2011–2013 рр. із ячменем ярим сорту Целінка. Зразки рослин відбирали у фазу повної стиглості.

Розташування орних земель на відстані менше 50 м від складу отрутохімікатів є грубим порушенням щодо експлуатації об'єктів такого роду. Так, при зазначеній ємності складу, що становить 35 тонн, найменша відстань до угідь сільськогосподарського призначення має складати не менше 300 м.

Відомо, що нагромадження та розподіл ксенобіотиків у рослині залежить від низки факторів (грунтово-кліматичних умов, виду рослин і їх толерантності, тобто здатності витримувати токсичний вплив хімічних речовин, особливостей самого забруднювача тощо).

Тому, з метою дослідження можливостей екстракції, транслокації і трансформації хлорорганічних пестицидів та встановлення закономірностей розподілу хлорорганічних пестицидів у вегетативних органах ячменю ярого проаналізовано кореневу систему, надземну частину та зерно ячменю ярого на вміст залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів.

Вміст хлорорганічних пестицидів у вегетативних органах ячменю ярого (коренях, надземній вегетативній масі, зерні) представлено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

**Накопичення та транслокація ДДТ у біомасі ячменю ярого
мкг/кг (у перерахунку на абсолютно суху речовину)**

Рік дослідження	Сумарний вміст ДДТ та його метаболітів, мкг/кг				К _б , коефіцієнт біонакопичення	К _т , коефіцієнт транслокації
	грунт ризосфери	коренева система	надземна частина	зерно		
2011	215,8±3,7	147,4±2,9	126,2±2,3	101,4±1,6	0,63	0,85
2012	201,7±4,1	122,1±2,0	98,6±1,8	61,25±1,3	0,54	0,80
2013	193,4±1,8	106,5±1,7	68,1±1,85	25,5±0,9	0,45	0,63

Результати досліджень показали, що біологічне накопичення залишків ДДТ у вегетативній масі рослин ячменю ярого залежить не тільки від біологічних особливостей культури, але й від вихідної концентрації у ризосферному ґрунті. Так, із поступовим зменшенням сумарного вмісту ДДТ та його метаболітів коефіцієнт біонакопичення знижується, що свідчить про пряму корелятивну залежність між вмістом токсиканта у ґрунті та його надходженням до рослин. Коефіцієнт транслокації дещо знижується при мінімальному вмісті ДДТ (193,4 мкг/кг) у ризосферному ґрунті. В даному випадку при зменшенні токсичної дії пестициду більш активно спрацьовує захисна функція кореневої системи, що сприяє зменшенню надходження залишків ДДТ у надземну частину ячменю.

Слід зазначити, що вміст хлорорганічних пестицидів у ґрунті впродовж проведення досліджень знижувався. Це пояснюється не тільки процесами фізико-хімічного, мікробіологічного розкладу пестицидів у ґрунті, але й щорічним виносом токсикантів рослинами і часткової їх деструкції. Тому, у випадку введення в загальне сільськогосподарське використання земель санітарно-захисних зон складів отрутохімікатів обов'язковим є попередня оцінка їх на предмет наявності залишків токсичних речовин з наступним проведенням попереджувальних заходів, що передбачають огороження сильно та дуже сильно деградованих ґрунтів, або їх утилізацію фізико-хімічними методами чи, при можливості, проведення ремедіаційних заходів.

Висновок до розділу 4

Результати отриманих даних свідчать, що здатність рослин певного виду накопичувати токсиканти у своїх тканинах залежить від вихідного рівня забруднення ґрунту цими сполуками.

1. В умовах пестицидного забруднення території формується фітоценоз, в якому переважають багаторічні види рослин із здатністю до вегетативного розмноження. Рослинне угруповання досліджуваної території

представлене 21 видом дикорослих рослин і, в залежності від близькості до джерела забруднення, змінюється за видовим багатством, набором видів, густотою рослинного покриву та кількістю ботанічних родин. Найменша видова насиченість та мінімальна щільність рослинного покриву спостерігається у безпосередній близькості до джерела забруднення – 2–5 м, а максимальна частка багаторічних рослин (80%) виявлена у межах ділянки 50 м від джерела забруднення.

2. Встановлено, що високі концентрації пестицидів у ґрунтовому покриві спричиняють активізацію комплексу захисних механізмів рослинного організму, спрямованих на призупинення процесу міграції токсикантів з ґрунту, тобто існує певний фізіологічний бар'єр накопичення рослинами неполярних хлорорганічних сполук з ґрунту. Коефіцієнт біонакопичення, що визначаються як співвідношення вмісту пестицидів у рослині до їх вмісту у ризосферному ґрунті, сягає максимальних значень і становить 0,09 – 1,14.

3. Очевидно, що певна різниця у значеннях коефіцієнтів транслокації для деяких видів рослин пов'язана з дією бар'єрних та адаптаційних механізмів у рослинних організмах в умовах різних рівнів пестицидного забруднення ґрунту. Отже, коефіцієнт транслокації залежить лише від фізіологічних особливостей рослин і може бути використаний як критерій фітореMediaційної спроможності найактивніших щодо акумуляції пестицидів видів рослин.

Основні наукові результати розділу опубліковані у працях автора [95, 302, 303].

РОЗДІЛ 5

РЕМЕДІАЦІЙНА ДІЯ ВАПНУВАННЯ Й УДОБРЕННЯ НА ҐРУНТ ПІД ЧАС ВИРОЩУВАННЯ ЯЧМЕНЮ ЯРОГО

Порушеннями агротехнологій у землеробстві людина зумовила екологічну нестабільність агроландшафтів. Частково розірваний малий біологічний кругообіг речовин, що призвело до посилення деградаційних явищ. Внаслідок цього ґрунти втратили здатність до саморегуляції.

Надійним засобом відновлення сталого функціонування агроєкосистем є екологізація сільськогосподарського виробництва. Для очистки забруднених хлорорганічними пестицидами ґрунтів в світі і, зокрема, в Україні розроблено і застосовуються різні методики. Конкурентоспроможне сільськогосподарське виробництво на агрохімічно деградованих ґрунтах можливе за умови відновлення їх потенціалу шляхом внесення достатньої кількості органічної речовини та мінеральних добрив для оптимізації поживного режиму і фізико-хімічних властивостей.

Як відомо, хлорорганічні пестициди надзвичайно стійкі в кислому середовищі і розкладаються при дії лужних агентів. Так, ДДТ при дії спиртового КОН перетворюється в стійкий метаболіт ДДЕ. Подальша деструкція при цьому не відбувається. У ґрунті ж деградація пестицидів відбувається за участі багатьох факторів: фізичних, хімічних та дії мікроорганізмів [6, 15, 43].

Динаміка розкладу пестицидів [152] пов'язується з питаннями екотоксичної дії препаратів на конкретні компоненти агробіоценозів, при цьому фактори, що визначають цей процес, розглядаються не як комплекс, де всі елементи при досягненні визначених значень повинні сумуватися, а як система, в якій з послабленням чи посиленням одного фактору в рослині необхідна відповідна зміна інших факторів. Цей системний підхід до

деградації пестицидів в рослинах створюється, виходячи із уявлення про рослину і навколишнє середовище як єдину біологічну систему.

Обробка ґрунтів меліорантами використовується у сільському господарстві для нейтралізації кислої реакції ґрунтового розчину. Вапнування ґрунтів сільськогосподарських угідь рекомендоване при значеннях гідролітичної кислотності (H_T) 1,5–4,0 мг-екв/100г ґрунту [118, 246].

За літературними даними застосування на сільськогосподарських угіддях хімічних меліорантів протягом багатьох років у нормі в середньому 6 т/га (2 кг/т ґрунту) сприяє розкладу залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів. Для очистки ґрунту, забрудненого ХОП необхідна присутність незв'язаного меліоранту [49, 122, 313]. Норми внесення меліорантів розраховані таким чином, щоб нейтралізувати кислу реакцію ґрунту до нейтральної, ($H_T = 1.2$ мг-екв/100г ґрунту) [49, 256].

З огляду літератури відомо, що внесення карбонатних меліорантів таких як: негашене вапно (CaO), гашене вапно $Ca(OH)_2$, та вапняк $CaCO_3$ кількістю 1 та 2% від маси сприяє розкладанню ДДТ у ґрунті [30, 49, 53, 58, 162].

Наше завдання полягало у з'ясуванні ефективності комплексу агротехнічних заходів для детоксикації ґрунтів, забруднених залишками пестицидів та їх метаболітів, а також можливості отримання сталого врожаю зерна ячменю ярого із задовільною якістю, екобезпечного для споживання.

5.1. Ремедіація забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту

На модельних ділянках вивчено вплив різних доз органо-мінеральних добрив і вапнування на швидкість детоксикації пестицидів у системі “ґрунт-рослина” в агробіогеоценозах і окремо на врожайність рослин ячменю ярого [99 – 102].

Відомо, що завдяки вапнуванню істотно зростає ефективність як мінеральної так і органо-мінеральної систем удобрення. Мінеральні добрива вносили у формі суперфосфату, калійної солі й нітрату амонію. Цей захід передбачає внесення повного мінерального добрива, що дозволить розширити площі живлення рослинності. При вапнуванні завдання полягає в рівномірному розподіленні і ретельному перемішуванні вапна з ґрунтом (з верхніми 20 см ґрунту). Розкидавши вапно зверху по землі, теж можна досягти результату, але не раніше ніж за рік. Дуже ефективно внесення вапна разом із гноєм, але не змішуючи їх. Спочатку розкидали вапно, потім – гній та перекопували землю. Кількість гною – 4-5 кг/м², вапна – розрахована норма.

Нами досліджено процес міграції хлорорганічних пестицидів профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту на глибину до 1 м. Результати вимірювань даних токсикантів у зразках ґрунту представлені у табл. 5.1.

Як свідчать результати досліджень, представлених в табл. 5.1 вапнування в поєднанні з різними дозами органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту призводить до помітного зменшення вмісту всіх метаболітів ДДТ, порівняно з контрольним варіантом. Не виявлено також стійких ізомерів ГХЦГ в усіх досліджуваних зразках ґрунту. Зі збільшенням норм органо-мінеральних добрив і вапна вміст залишкових кількостей ДДЕ на межі орного і підорного шару ґрунту зменшувався. Можна зробити висновок, що різниця у залишкових кількостях пестицидів у ґрунті пов'язана з різною інтенсивністю функціонування системи ґрунт – рослина та відповідним внесенням органо-мінеральної системи удобрення на фоні вапнування.

**Міграція хлорорганічних пестицидів профілем темно-сірого
опідзоленого ґрунту за умов внесення різних доз органо-мінеральних
добрив та меліоранту (CaCO₃), мкг/кг**

№ варіанту	Шар ґрунту, см	Вміст хлорорганічних пестицидів					
		α- ГХЦГ	β- ГХЦГ	γ- ГХЦГ	4,4-ДДЕ	4,4-ДДД	4,4-ДДТ
Контроль (без добрив)	0-20	н. в.	н. в.	н. в.	111,5±1,7	64,7±2,0	46,8±2,4
	20-40	-//-	-//-	-//-	98,2±2,2	39,5±1,3	45,5±2,1
	40-60	-//-	-//-	-//-	134,8±1,9	118,6±3,8	50,4±2,1
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	0-20	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	1,1±0,3	н. в.
	20-40	-//-	-//-	-//-	7,1±1,3	2,6±1,3	-//-
	40-60	-//-	-//-	-//-	42,1±2,0	26,6±2,1	-//-
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	0-20	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.
	20-40	-//-	-//-	-//-	2,1	0,6	-//-
	40-60	-//-	-//-	-//-	8,5	1,7	-//-
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	0-20	н. в.	н. в.	н. в.	0,57	0,34	н. в.
	20-40	-//-	-//-	-//-	14,6	6,8	-//-
	40-60	-//-	-//-	-//-	3,6	2,5	-//-
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	0-20	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.	н. в.
	20-40	-//-	-//-	-//-	1,4	0,2	-//-
	40-60	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-	-//-

Примітка: н. в. – не виявлено.

На рис. 5.1 – 5.2 зображені криві, що характеризують зменшення концентрації ДДЕ в ґрунті при різних дозах та системах удобрення в поєднанні з вапнуванням, ґрунтів забруднених хлорорганічними пестицидами санітарних зон складів агрохімікатів.

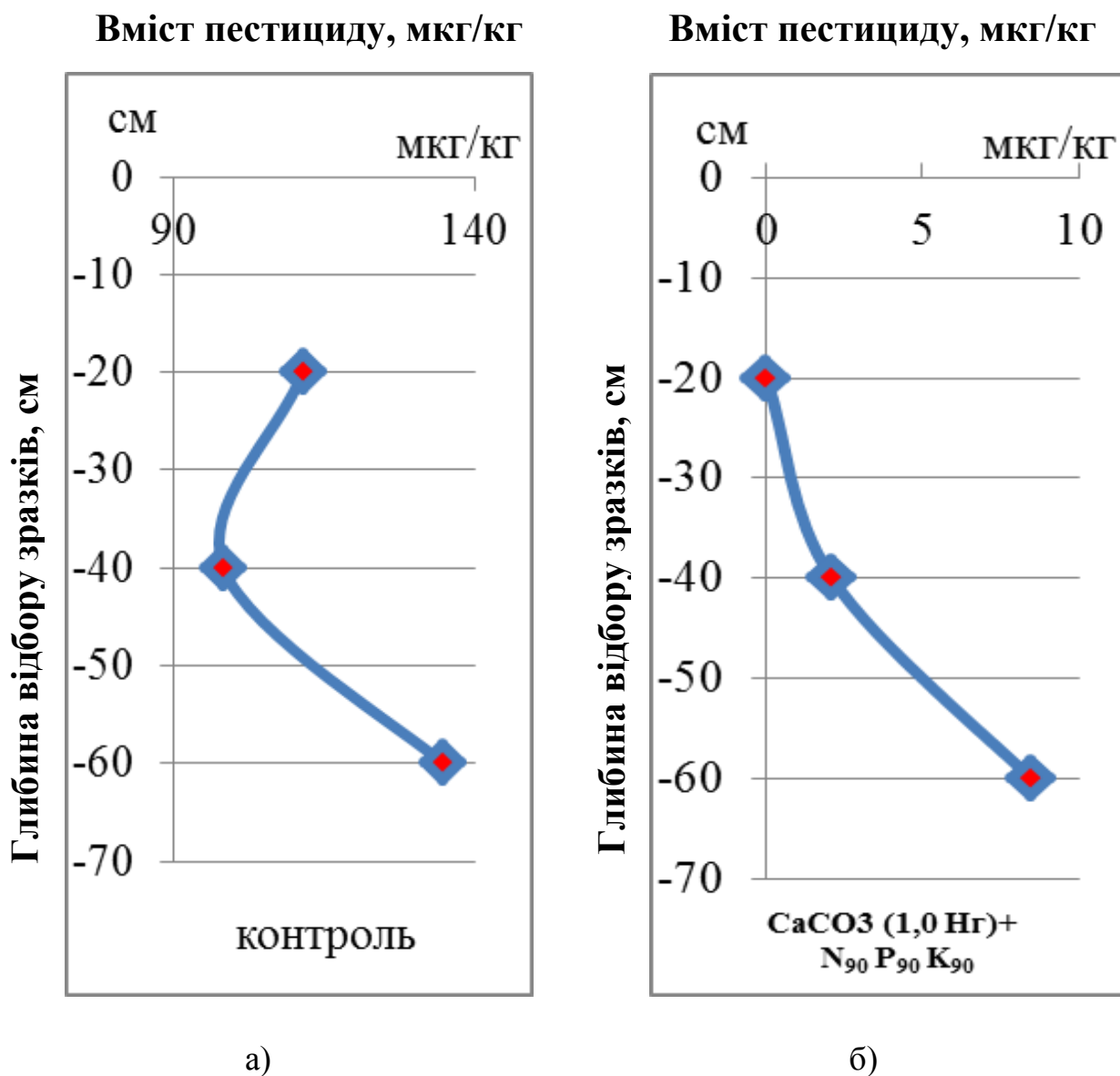


Рис. 5.1. Концентрація ДДЕ профілем темно-сірого опідзоленого ґрунту за умов внесення різних норм органо-мінеральних добрив на фоні вапнування:

а) контроль (без добрив); б) CaCO₃ (1,0 Нг)

Як свідчать результати досліджень спостерігається залежність вмісту залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у зразках ґрунту з полікомпонентним забрудненням ксенобіотиками від системи удобрення.

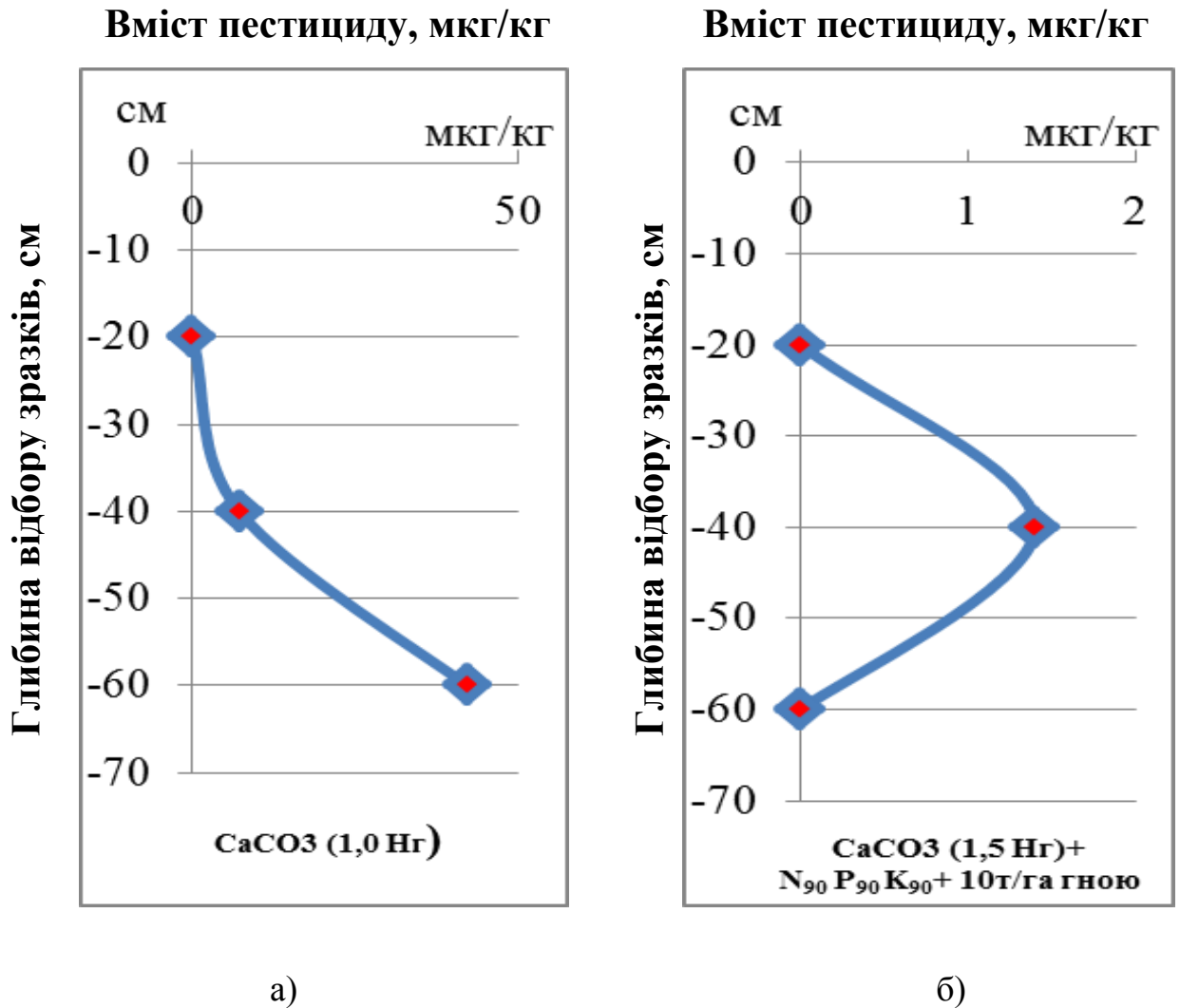


Рис. 5.2. Концентрація ДДЕпрофілем темно-сірого опідзоленого ґрунту за умов внесення різних норм органо-мінеральних добрив на фоні вапнування:

а) CaCO₃ (1,0 Нг) + N₉₀P₉₀K₉₀ ;

б) CaCO₃ (1,5 Нг) + N₉₀P₉₀K₉₀ + 10 т/га гною.

За умови застосування мінеральних добрив на фоні органічних у поєднанні з вапнуванням (CaCO₃ (1,5 Нг) + N₉₀P₉₀K₉₀ +10 т/га гною) знижується рівень ДДЕ (не виявлено). Застосування інтенсивних технологій удобрення та вапнування сприяє детоксикації пестицидів та запобігає надходженню їх залишкових кількостей у продукти врожаю, підвищуючи безпеку та якість сільськогосподарської продукції.

З цього можна зробити висновок, що кожна забруднена агроєкосистема, в залежності від речовин, які надійшли у ґрунт, вимагає

індивідуального підходу до її екотоксикологічної оцінки. Результати досліджень, представлені в даному підрозділі, свідчать про необхідність вапнування темно-сірих опідзолених ґрунтів та внесення органіко-мінеральних добрив, що сприятиме ремедіації забруднених хлорорганічними пестицидами (ДДТ та ГХЦГ) ґрунтів, а також підтверджують можливість відновлення продуктивності деградованих ґрунтів санітарних зон складів агрохімікатів, що містять значні кількості токсикантів в умовах Західного Лісостепу України.

5.2. Вплив агротехнологій детоксикації пестицидів на урожай та якість зерна ячменю ярого

Ведення конкурентоспроможного агропромислового виробництва на агрохімічно деградованих ґрунтах можливе за умови відновлення їх агропотенціалу шляхом внесення достатньої кількості органічної речовини, мінеральних добрив і вапнякових матеріалів [52, 58, 182].

Безпека зернової продукції є пріоритетом на всіх стадіях харчового ланцюга. Основним гарантуванням безпеки зернових культур в Україні є контролювання у зерні та продуктах його переробки залишкової кількості пестицидів, важких металів та радіонуклідів.

Урожайність та якість вирощеної продукції є основними показниками будь-якого заходу при вирощуванні сільськогосподарських культур. Відомим є факт, що висока фітотоксичність пестицидів може значно знижувати продуктивність рослин. Це явище пов'язане насамперед з посиленням стрес-факторів, що створюють несприятливі умови для обміну речовин, викликаючи зростання активної сорбції в процесі мінерального живлення рослин [4, 24, 30, 137].

Такі показники як висота рослин і довжина колосу не належать до елементів структури врожаю, однак є важливими показниками порівняльної

характеристики сортів, елементів технології, дії впливу певного антропогенного фактору тощо [61, 78, 137, 247].

Процес формування основних компонентів врожаю зернових культур (довжина колосу, число зерен в колосі, маса однієї зернівки і ін.) на різних періодах онтогенезу залежить від змінних факторів навколишнього середовища, рівня їх взаємодії і чутливості до них самої рослини. Наприклад, висота стебла залежить від ряду наступних чинників: біологічних особливостей сортів, родючості ґрунту, вологості, густоти стояння та інтенсивності впливу в період онтогенезу антропогенних факторів, які часто є визначальними при формуванні певного показника [138].

За класифікацією Ф. М. Куперман (1984) органогенез хлібних злаків здійснюється протягом 12 послідовних етапів – з моменту проростання насіння й до завершення формування насіння нової рослини.

З літературних джерел відомо, що довжина колосу (см) класифікується наступним чином: дуже короткий (менше 5 см), короткий – до 8 см, середній від 8 до 10 см, довгий – понад 10 см [27, 78, 139, 247].

З отриманих нами даних видно, що довжина колосу досліджуваної рослини класифікується як середня (табл. 5.2). Не виявлено істотної різниці щодо цього показника, якщо йдеться про рослини, вирощені на ділянках із різними забруднювачами і на різних варіантах досліду. Можна говорити навіть про незначне стимулювання у формуванні довжини колосу під дією пестицидів.

Таким чином, на підставі представлених у табл. 5.2 даних можна стверджувати, що не виявлено негативної дії пестицидів при внесенні у ґрунт різних норм органо-мінеральних добрив в поєднанні з вапнуванням на середню довжину колосу, середнє число колосків у колосі та щільність колосу ячменю ярого, а навпаки сприяє підвищенню врожайності. Можливо, це пов'язано із властивостями ґрунту, вибраними концентраціями та морфологічними і фізіологічними особливостями самої рослини.

Вплив систем удобрення та вапнування на довжину колосу, число колосків та щільність колосу ячменю ярого

Варіант	Довжина колосу, см	Кількість колосків у колосі, шт	Щільність колосу, шт/см
Контроль (без добрив)	7,26	20,04	2,72
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	7,50	20,37	2,76
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	7,61	21,04	2,79
CaCO ₃ (1,0 Нг)+ N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	7,66	20,5	2,80
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	7,59	22,1	2,84
НІР ₀₅	-	0,50	-

У зв'язку з тим, що впродовж років дослідження показник суттєво не відрізнявся, у табл. 5.2 подано середнє арифметичне за три роки.

Вчені О. Г. Жатов, Г. В. Гуліда [78], А. Я. Трофиновская [247] зазначають, що між основними компонентами врожаю існують визначені взаємозв'язки: компенсація і конкуренція за асиміляти, антагонізм. Кінцева продуктивність рослин залежить від кожного наступного компонента, який здатний компенсувати вклад попереднього, тим самим збільшуючи, або зменшуючи продуктивність. Наприклад, з їх досліджень випливає, що в контрольованих умовах вирощування ячменю при підвищеній температурі призводить до зниження продуктивного кущення і кількості зерен у колосі [46, 62, 139, 247].

Як показують наші дослідження, внесені різні норми доз органо-мінеральних добрив у темно-сірій опідзолений ґрунт, не викликали досить значних змін поданих у табл. 5.2 показників впродовж трьох років досліджень, які відрізнялися за кліматичними умовами в період онтогенезу.

Проте слід пам'ятати, що одним з визначальних факторів, який визначає силу впливу того чи іншого чинника, є сорт. Між сортами існують відмінності щодо зміни основних компонентів врожаю, що свідчить про генетичну природу чутливості рослин до дії на них різних факторів.

5.2.1. Вплив інтенсивних технологій удобрення на масу 1000 зерен ячменю ярого

Формування зерна злакових завершується з набуттям фізіологічної зрілості, коли настає повна стиглість і зерно здатне виконувати функції насіння, при цьому, набуває високих технологічних якостей [46, 62, 139, 247].

Фізичні властивості зерна можна охарактеризувати і за таким показником, як маса 1000 зерен. Особливості сорту і умови проростання культури – основні чинники, від яких залежить цей якісний показник. Адже відомо, що чим довший вегетаційний період, тим, відповідно, важче зерно, бо рослина має можливість довше виробляти крохмаль [4, 51, 82, 274].

Масу 1000 насінин ячменю ми визначали згідно Держстандарту 12042–80 [4]. Представлені у табл. 5.3 дані свідчать про значний позитивний вплив органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням на досліджуваний показник.

На варіанті № 3 і № 5 за внесення як мінеральних так і органічних добрив спостерігається стимулююча дія обох чинників на дану величину. Маса 1000 зерен на 5 г є більшою на згаданому варіанті порівняно з контролем, де маса є рівна 51,3 г. Однак внесення лише карбонату кальцію (CaCO_3 – 1,0 н. за г.к.) спричинило зменшення маси на 3%.

**Маса 1000 зерен ячменю ярого, вирощеного на ґрунті при різних нормах
орґано-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням**

Варіант	Маса 1000 зерен, г
Контроль (без добрив)	51,3
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	53,5
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	56,0
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	57,8
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	61,1
НІР ₀₅	2,0

Тенденція до позитивного впливу спостерігається на варіанті досліду із внесенням CaCO₃ (1,0 Нг) + N₆₀P₆₀K₆₀ + 10 т/га гною, де маса становить 57,8 г.

Посушливі умови в період досягання негативно впливають на виповненість, натуру і масу 1000 зерен, що призводить до помітного зменшення врожаю. Високі врожаї ячменю збирають за умов помірного і досить вологого клімату. В роки досліджень, а саме в період, коли відбувається досягання зерна ячменю, спостерігається відмінність у кількості опадів, але цей показник є значно вищим за багаторічну суму опадів (див. розд. 2, рис. 2.2)

Вибрані нами системи удобрення в поєднанні з вапнуванням ґрунту темно-сірого опідзоленого, чинять стимулюючу дію на формування такого показника, як маса 1000 зерен.

У більшості злаків алейроновий шар зернівки однорядний, в ячменю він складається з двох-чотирьох рядів клітин. Згідно літературних даних [46, 137, 139, 247], до групи пивоварних відносять сорти у яких маса 1000 зерен рівна 35–45 г, натура – 650–730 г/л; плівчастість – 7–9%; вміст білка – не більше 12%; екстрактивність – 78–84%.

5.2.2. Вплив удобрення та вапнування на вміст загального азоту і білка у зерні ячменю ярого в умовах забруднення

Причиною токсикозу рослин у може бути забруднення навколишнього середовища стійкими органічними забруднювачами. Проте якщо в довкіллі знаходяться невисокі концентрації токсикантів, важко оцінити реальний їх вплив на рослину, тому що при таких рівнях навантаження не спостерігається зовнішніх ознак пригнічення розвитку рослини.

Хімічний склад зерна залежить від ґрунтово-кліматичних та антропогенних умов, технології вирощування, сортових особливостей. У будь-якому плоді (зернівці) і насініні містяться як органічні сполуки (білки, жири і вуглеводи, пігменти, деякі вітаміни, ферменти), так і мінеральні речовини, вода [27, 46, 138, 193, 247].

Літературні джерела вказують на те, що середній хімічний склад зерна ячменю у відсотках на абсолютно суху речовину становить: білок – 12,2; жири – 2,4; вуглеводи – 77,2; крохмаль 56 – 66, клітковина – 5,2, зола – 2,9% [27, 62, 78, 139, 247].

За нашими дослідженнями показник загальної кількості азоту в зерні виявився більш стійким до внесення різних норм органо-мінеральних добрив у порівнянні з показником вмісту білка (табл. 5.4).

Відомо, що в рослинах впродовж всього періоду вегетації проходять біохімічні та фізіологічні процеси, в результаті яких формується врожай, а його кількість і якість залежить від забезпечення рослини елементами живлення.

Про фізіологічну роль азоту є достатньо інформації, і тому можна стверджувати, що він є потрібним для рослини елементом, бо без азоту немає білків, без білків немає протоплазми, без протоплазми немає життя [27, 137].

Азот входить до складу ядерних білків і нуклеїнових кислот, які відіграють важливу роль у життєдіяльності рослинних організмів. Від загальної маси білка на долю азоту припадає 16–18%. Ця закономірність простежується і у наших дослідженнях, де чітко спостерігається зменшення вмісту білка у відповідності до зменшення кількості азоту (табл. 5.4). Показник загальної кількості азоту в зерні виявився більш стійким до внесення різних норм органо-мінеральних добрив у порівнянні з показником вмісту білка.

У наших дослідженнях чітко спостерігаємо зменшення вмісту білка у відповідності до зменшення кількості азоту. Підвищується цей показник із роками, проте він практично однаковий на усіх варіантах інтенсивних технологій удобрення. Контрольне зерно характеризується таким самим вмістом азоту, як і зерно, вирощене на ґрунті із внесенням карбонату кальцію (1,0 н. CaCO_3), що свідчить про позитивний вплив систем удобрення на цей показник. Найвищим був цей показник на варіанті із внесенням у ґрунт CaCO_3 (1,5 Нг) + $\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{K}_{90}$ + 10 т/га гною і вміст загального азоту в зерні ячменю ярого становив 2,03%.

Таблиця 5.4

Вміст загального азоту та білка в зерні ячменю ярого, вирощеного при різних системах удобрення в поєднанні з вапнуванням ґрунту, % на абсолютно суху речовину

Варіант	Вміст загального азоту				Вміст білка			
	2011р.	2012р.	2013р.	Середнє за 3 роки	2011р.	2012р.	2013р.	Середнє за 3 роки
Контроль (без добрив)	1,7	1,8	2,1	1,86	10,62	11,52	13,12	11,75
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	1,8	1,8	2,0	1,87	11,25	11,28	13,12	11,88
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	1,8	1,8	2,2	1,93	11,25	11,25	13,75	12,08
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	1,8	1,9	2,1	1,93	11,25	11,67	13,12	12,01
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	1,9	2,0	2,2	2,03	11,29	11,87	13,75	12,30
НІР ₀₅	00,3	0,08	0,03	-	0,20	0,22	0,12	-

Проте є дані, що при забрудненні ґрунту органічними забруднювачами фіксуються негативні зміни у вмісті елементів живлення у вегетативних органах рослин, а найпомітніше в зерні ячменю знижується вміст азоту, що може бути викликане негативною дією на засвоєння рослинами ячменю поживних речовин [46, 62, 139].

Проведені дослідження показали, що вміст азоту в ячмені ярому характеризується порівняно високою стійкістю забруднювачів.

Отримані дані підтверджують уже існуючі стосовно того, що високі температури сприяють прискоренню росту рослин, а також нагромадженню в зерні азоту і вуглеводів, при цьому посилюється енергія дихання, що, в свою чергу, збільшує співвідношення азотистих речовин і вуглеводів.

Проте слід звернути увагу на те, що багато дослідників стверджує, що азотні добрива збільшують вміст білка в зерні ячменю і тим самим погіршують його пивоварні якості [46, 62]. Тому слід утримуватись від застосування високих доз азотних добрив під пивоварний ячмінь, або ж застосовувати їх з великою обережністю.

Одним із важливих показників, на основі якого можна оцінити якість зерна, є його білковість. Білки зерна містять у своєму складі незамінні амінокислоти, які в організмі людини не синтезуються, а, отже, вони обов'язково мають поступати в організм з рослинною їжею. Поряд з тим, що білок визначає харчову цінність зерна і продуктів його переробки, він визначає ще й технологічні властивості. Наприклад, проламіни і глютеліни у деяких видах злакових формують клейковину. Від білковості зерна залежить і рівень багатьох якісних показників [139].

Умови вирощування культури та сорт відіграють визначальну роль у процесі формування білковості зерна. Вміст білка в зерні злакових залежить і від забезпечення ґрунту гумусом, тому, що органічні сполуки ґрунту є джерелом азоту, який бере участь в утворенні органічних азотовмісних речовин. Тому для вирощування пивоварного ячменю, щоб підвищити його

білковість, слід відводити ґрунти, які є високо родючі і добре забезпечені азотом. Проте питання стосовно вмісту білка в пивоварному зерні ячменю є дискусійним, бо, з одного боку, азот використовується як харчова база для дріжджів і сприяє отриманню пива з довго не осідаючою піною, а, з іншого, надто низька білковість зерна також небажана, так як це сприяє підвищенню вмісту антоціаногена, що викликає мутність пива. Як показали дослідження О. Г. Жатова, Г. В. Гуліда [78], сильний вплив на даний показник чинить і реакція ґрунтового середовища. При вирощуванні рослин на кислих ґрунтах зменшується кількість білка і збільшується вміст небілкового азоту. Дослідженнями обґрунтовано, що комплекс агротехнічних заходів з раціональним використанням органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням сприяє отриманню високих врожаїв ячменю ярого в агроценозах.

Слід пам'ятати, що для пивоваріння важлива не сумарна кількість білка, а його якісний склад, бо саме від нього залежать смакові якості пива, піностійкість і ціноутворююча здатність пива, інтенсивність бродіння.

Помітна тісна залежність між вмістом азоту і вмістом білка, адже відомим є факт, що без азоту нема білків. У 2013 році показник білковості зерна практично не відрізнявся від попереднього, хоча і є дещо нижчий. Винятком є, як і у 2011 році, де вміст білка становив 10,62%, тоді як на інших варіантах був рівним 11,25%.

Загалом вміст білка в досліджуваному зерні на усіх варіантах протягом трьох років був у межах норми, за винятком незначного перевищення значення показника у 2013 році (табл. 5.4). Західноєвропейські пивовари нормальним вважають 9,0–11,5% вмісту білка в зерні ячменю, а на Україні – 12,5–13% [46, 62].

Важливу роль у накопиченні білка в зерні відіграли і кліматичні умови, які були мінливими впродовж 2011–2013 років. До зростання вмісту білка в зерні призводить підвищена температура, бо якщо налив зерна відбувається в

умовах посухи, то значно послаблюється і відтік вуглеводів із вегетативних органів у генеративні, а це веде до збільшення білковості зерна.

Отже, спостерігається залежність вмісту білка в зерні від кількості опадів і температурного показника повітря, оскільки у посушливі роки до рослини надходить більше сонячної радіації, а в роки з достатньою кількістю опадів температура повітря помірна і освітлення розсіяне. У зв'язку з цим вміст білка в зерні зменшується у вологі роки і є найнижчим у 2013 р., так як саме тоді в період наливу зерна випала найбільша кількість опадів (табл. 5.4, рис. 2.2).

5.2.3. Вплив системи удобрення в поєднанні з вапнуванням на вміст крохмалю у зерні за умови забруднення ґрунту

Важливою складовою частиною зерна ярих культур є вуглеводи, основна частина яких міститься в центральній частині зернівки. У зерні злакових культур багато безазотистих екстрактивних речовин, вуглеводів, переважно крохмалю, який міститься в ендоспермі і становить близько 80% усіх вуглеводів [4, 27, 137 – 139].

Вміст крохмалю у зерні ячменю не контролюється Держстандартами пивоварної і спиртової промисловості і не завжди контролюється пивзаводами. Однак від вмісту крохмалю в зерні напряду залежить така величина як екстрактивність, а, відповідно, і якість пива та економічна ефективність його виробництва.

У сортах, які вирощують на даний час в Україні, вміст крохмалю коливається в межах 44–66% до сухої речовини, а в зерні чеських сортів ця величина досягає 60–79%. Цінність зерна ячменю визначається вмістом у ньому крохмалю, так як саме крохмаль є основною екстрагуючою речовиною солоду у водному розчині [139, 260].

Наші дані, які представлені в табл. 5.5, свідчать про те, що різні дози внесених органо-мінеральних добрив, що досліджувались в темно-сірому опідзоленому ґрунті, чинили подвійний вплив на такий показник, як крохмалистість зерна ячменю ярого.

Однаковим був вміст крохмалю в 2011 році на усіх варіантах досліду та на контрольному варіанті за винятком варіанта досліду із внесенням у ґрунт CaCO_3 (1,5 Нг) + $\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{K}_{90}$ + 10 т/га гною, де відсоток крохмалю в зерні збільшився до 55,02%, його вміст практично у випадку кадмієвого стресу не відрізнявся від контролю.

Проте порівняно з наступними роками досліджень вміст крохмалю у зерні в перший рік є найнижчим, так як між вмістом білка і крохмалю існує добре виражена від'ємна кореляція, а білковість зерна у 2011 році була досить високою. Результати дослідників показують, що при підвищенні вмісту білка збільшується процент дрібних крохмальних зерен [46, 62, 139]. Часто показник крохмалистості позитивно корелює з масою 1000 зерен та з урожайністю зерна на одній рослині.

Зерно, зібране у другий рік досліджень, характеризувалось вищим вмістом у ньому крохмалю. Проте на всіх варіантах досліду цей показник був найвищим у 2013 році. Впродовж цих двох років на окремих варіантах досліду можна спостерігати навіть незначну стимулюючу органо-мінеральних добрив на досліджуваний показник.

Однак, як і у випадку дослідження білковості зерна і вмісту азоту в ньому, показник вмісту в зерні крохмалю в значній мірі залежить і від кліматичних умов, які були в період вегетації протягом років дослідження. Адже відомо, що за умов нижчої температури збільшується нагромадження крохмалю в зерні, а засушливі умови помітно знижують рівень крохмалистості [46, 61, 137].

Таблиця 5.5

Вміст крохмалю в зерні ячменю ярого, при різних системах удобрення в поєднанні з вапнуванням ґрунту, % на абсолютно суху речовину

Варіант	Вміст крохмалю			
	2011 р.	2012 р.	2013 р.	Середнє за 3 роки
Контроль (без добрив)	53,02	56,18	60,09	56,43
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	53,33	55,96	61,17	56,82
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	53,76	54,84	63,05	57,21
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	53,06	56,83	62,56	57,48
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	55,02	62,52	64,53	60,69
НІР ₀₅	-	1,93	1,89	-

Для ячменю ярого кліматичні умови у 3-й рік досліджень виявились відносно сприятливими, так як у цей рік впродовж вегетації випала найбільша кількість опадів. Два попередні роки в цей період характеризувались меншою вологозабезпеченістю. Червень і липень 2012 року характеризувались найменшою кількістю опадів, а це саме той час, коли у ярих зернових проходить закладка і розвиток репродуктивних органів. У 2013 році температура повітря була нижчою порівняно з двома попередніми, що і стало причиною найвищого вмісту крохмалю в зерні, зібраному в останній рік дослідження.

Впродовж трьох років дослідження відсотковий вміст крохмалю у зерні ячменю ярого на всіх варіантах досліду залишався у межах норми.

Одні вчені вказують на те, що на відміну від фуражного пивоварний ячмінь має містити більше крохмалю. Солодовий ячмінь має містити від 9,5 до 11% білка і 59–60% крохмалю [247], а В. В. Лихочвор зазначає, що хороший пивоварний ячмінь має містити 58–65% крохмалю [139]. За даними інших вчених О. С. Гораша [46], Я. Долежала, О. Бовсуновського [62], у зерні ячменю може міститися 45–61% крохмалю.

Якість насіння в значній мірі залежить від кліматичних умов. На ньому негативно позначаються в період його формування надмірні опади і низькі температури [27, 46, 139, 188].

Таким чином, умови розвитку рослин в значній мірі впливають на якість зерна, особливо у період від запилення до досягання. Усі фактори впливу на рослини (кліматичні і антропогенні, ґрунтові умови) визначають перебіг формування якості зерна ярого ячменю, вони є динамічними й знаходяться в складному взаємозв'язку, тому часто досить важко визначити границі, де певний фактор починає діяти, чи навпаки закінчується післядія іншого фактора. Проте можна сказати, що вище описані фактори є досить непередбаченими явищами, і тому їх дія буде залежати ще й від сортових особливостей культури.

5.2.4. Вплив комплексу ремедіаційних заходів на вміст сирого жиру, сирі клітковини і сирі золи у зерні

Вміст жиру в зерні злакових культур коливається в межах 2–6% [140, 201]. За хімічним складом зерно ячменю відносять до першої групи (70–80% вуглеводів, 10–16% білків і 1,5–6% жиру) [27, 78, 137, 139].

Такий показник, як загальна кількість сирого жиру в зерні ячменю, виявився найбільш стійким параметром, який фактично залишався на одному

рівні незалежно від впливу різного комплексу агротехнічних заходів в рослині.

Кількість сирого жиру є досить незначна, але знаходиться в межах норми. Виходячи з отриманих даних, відсоток сирого жиру в зерні тест-культури є однаковим на усіх варіантах дослідів та контролі включно і, становить 1,5–1,6% (табл. 5.6).

Не вплинули на цей показник і погодні умови, так як він залишався стабільним протягом 2011–2013 років, які відрізнялись між собою як за показником температури повітря, так і за кількістю опадів (додатки Б і В).

Літературні джерела вказують на те, що зерно в середньому містить 5,5% клітковини. Значна кількість клітковини у плівчастих зернових входить до складу плівок і оболонки зернівки [46, 139].

Зерно, яке отримано в результаті проведення наших досліджень, містить меншу кількість сирогої клітковини від вище наведеної середньої норми–5,5%. Перші два роки досліджень практично не відрізняються за значеннями даного показника на усіх варіантах дослідів, хоча і є нижчими за контрольні. У контрольному зерні кількість клітковини рівна 3,7%, а у зерні, останнього варіанту, цей показник підвищується до 4,5–4,7%.

Не виявлено значних відмінностей у значенні показника, якщо йдеться про комплекс агротехнічних заходів. Проте відносно двох попередніх років останній характеризується найнижчим значенням даного показника (табл. 5.6). Причиною, очевидно, є кліматичні умови, а не комплекс агротехнічних заходів, так як на контролі кількість клітковини також зменшилась.

У зерні ячменю міститься 2,6–2,8% золи, яка в плівчастих зернових міститься переважно в плівках [46, 139].

Таблиця 5.6

Вміст сирого жиру, сирі клітковини та сирі золи в зерні ячменю ярого, вирощеного при різних системах удобрення в поєднанні з вапнуванням ґрунту, % на абсолютно суху речовину

Варіант	Вміст сирого жиру				Вміст сирі клітковини				Вміст сирі золи			
	2011р.	2012р.	2013р.	Серед- не за 3 роки	2011р.	2012р.	2013р.	Серед- не за 3 роки	2011р.	2012р.	2013р.	Серед- не за 3 роки
Контроль (без добрив)	1,6	1,5	1,5	1,5	4,0	3,8	3,4	3,7	1,9	1,9	2,1	2,0
Карбонат кальцію – CaCO ₃ (1,0 Нг)	1,6	1,6	1,6	1,6	3,9	4,2	3,9	4,0	1,9	2,1	2,1	2,0
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	1,6	1,5	1,5	1,5	3,8	4,0	4,1	3,9	2,0	2,3	2,2	2,2
CaCO ₃ (1,0 Нг) + N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ + 10 т/га гною	1,5	1,6	1,5	1,5	4,1	4,3	4,3	4,2	1,9	2,1	2,1	2,0
CaCO ₃ (1,5 Нг) + N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀ + 10 т/га гною	1,6	1,6	1,5	1,6	4,3	4,5	4,7	4,5	2,1	2,2	2,2	2,2
НІР ₀₅	-	-	0,05	-	0,08	0,07	0,09	-	0,02	0,04	0,04	-

У досліджуваному нами зерні порівняно з вище наведеними у літературі даними спостерігалось незначне зниження вмісту сирової золи. Протягом трьох років даний показник характеризувався відносною стійкістю до впливу на нього вибраних варіантів агротехнічних заходів. Контрольне зерно за кількістю сирової золи фактично аналогічне до зерна інших варіантів при різних системах удобрення. З табл. 5.6 видно, що кліматичні умови також суттєво не впливали на даний показник, так як його значення протягом трьох років залишається практично однаковим. Очевидно такий вміст сирової золи у зерні пов'язаний із сортовими особливостями даного ячменю ярого.

Висновки до розділу 5

Значний науковий і практичний інтерес має встановлення кількісних параметрів ступеня деградації ґрунтів. У природних умовах ґрунт має значний потенціал стійкості, здатність до саморегуляції, підтримки основних своїх параметрів і властивостей в часі. За сільськогосподарського використання та забруднення пестицидами ґрунт переходить до нерівноважного стану, що залежить від ступеня впливу на нього людини.

На вміст токсиканта у ґрунті і на швидкість його детоксикації значно впливає покривна культура. Однак є випадки, коли покриваюча культура не прискорює, а навпаки уповільнює процес детоксикації пестициду. Підвищена стійкість пояснюється тим, що покривна культура сприяє зменшенню сонячної інсоляції і зниженню випаровування пестициду, внаслідок чого зменшується об'єм мікропор та підвищується щільність ґрунту. У посівах просапних культур детоксикація пестицидів проходить більш інтенсивно. Цьому сприяють часті культивації.

Вважаємо, що основним заходом по докорінному відновленню забруднених ґрунтів пестицидами є вапнування в поєднанні з орґано-

мінеральною системою удобрення. Ефективність вапнування залежить від багатьох факторів, основними з яких є ступінь кислотності ґрунту, норма вапна, набір культур в сівозміні і рівень їх удобрення. Позитивна дія вапна на ґрунт і, відповідно, на врожайність сільськогосподарських культур може тривати більше 10 років, тому для обліку його ефективності потрібно проводити дослід. Завдяки вапнуванню істотно зростає ефективність як мінеральної так і органо-мінеральної систем удобрення, оскільки при внесенні вапна кількість доступного для рослин фосфору значно збільшується як за рахунок вивільнення його з органічних речовин ґрунту, так і внаслідок витіснення кальцієм заліза й алюмінію з важкорозчинних фосфатів і утворення фосфатів кальцію, доступність яких для рослин вища, сприяє утворенню та збереженню грудочкуватої структури ґрунту, покращує структуру, прискорює розкладання і перехід у доступну форму наявних поживних речовин.

З'ясовано, що важливою технологічною особливістю вирощування ячменю ярого є науково обґрунтоване застосування добрив і засобів захисту рослин. Так, при використанні органо-мінеральних добрив в поєднанні з вапнуванням необхідно враховувати дані агрохімічного аналізу про наявність поживних речовин у ґрунті в засвоюваній рослинами формі і раціональне їх співвідношення. Високі врожаї неможливі без мікроелементів, потреба в яких не задовольняється у повному обсязі. Встановлено позитивний вплив агротехнологічних заходів, а саме органо-мінеральна система удобрення в поєднанні з вапнуванням на продуктивність рослин ячменю ярого.

Наведені дані свідчать, що внесення на фоні гною одинарних та підвищених доз мінеральних добрив в поєднанні з вапнуванням досить високоефективне і дає можливість підвищити продуктивність культур на 69–82%.

Застосування агротехнічних заходів сприяє детоксикації пестицидів та запобігає надходженню їх залишкових кількостей у продукти врожаю, підвищуючи безпечність та якість сільськогосподарської продукції.

Вплив комплексу агротехнічних заходів, а саме органо-мінеральна система удобрення в поєднанні з вапнуванням, відіграє важливу роль у фізіології рослин та сприяє та отриманню високих врожаїв ячменю ярого.

Отже, як показують наші дослідження, екосистему, локально забруднену залишковими кількостями стійких органічних пестицидів в зоні розташування місць їх зберігання, стабілізувати в екобезпечний спосіб можливо, необхідно лише підібрати біологічні методи відновлення ґрунтів.

Основні наукові результати розділу опубліковані у працях автора [95, 100, 101, 102].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено теоретичні узагальнення та результати експериментальних досліджень щодо забруднення пестицидами агроєкосистем в місцях розташування колишніх складів отрутохімкатів. Наведено результати досліджень щодо просторової та вертикальної міграції хлорорганічних пестицидів у темно-сірому опідзоленому ґрунті, біокумуляції та транслокації ДДТ дикорослими рослинами та ячменем ярим. Запропоновано заходи, спрямовані на зменшення забруднення довкілля токсичними речовинами, зокрема хлорорганічними ксенобіотиками. На основі отриманих даних сформульовані висновки:

1. Встановлено, що санітарно-захисні зони складів отрутохімкатів є небезпечними джерелами надходження у об'єкти довкілля стійких хлорорганічних пестицидів (ДДТ та ГХЦГ).

2. Показано, що забруднення ґрунтів санітарних зон складів отрутохімкатів має строкатий характер, що обумовлено особливостями експлуатації територій в минулому.

3. Оцінено просторове розповсюдження хлорорганічних пестицидів. Встановлено, що сільськогосподарські угіддя знаходяться в межах забрудненої зони, що являє небезпеку надходження токсикантів у рослинницьку продукцію.

4. Встановлено, що вертикальна міграція хлорорганічних пестицидів залежить від фізико-хімічних властивостей генетичних горизонтів ґрунту. У досліджуваному темно-сірому опідзоленому ґрунті максимальні кількості ДДТ знаходяться в ілювіальному горизонті, для якого характерні виразні ознаки акумуляції винесених з верхніх горизонтів речовин, здебільшого колоїдів, які й затримують токсикант.

5. Оцінено ступінь хімічної деградації ґрунтів, забруднених хлорорганічними пестицидами. Встановлено, що досліджувані ґрунти в

місцях максимального забруднення характеризуються як дуже сильно деградовані, а території відповідають катастрофічному стану.

6. З'ясовано, що дикорослі види рослин, толерантні до токсичного впливу пестицидів, здатні активно накопичувати ДДТ у тканинах надземних і підземних органів. Встановлено тісний корелятивний зв'язок між вмістом ДДТ у ризосферному ґрунті і органах рослини.

7. Досліджено процеси транслокації і трансформації хлорорганічних пестицидів та встановлено закономірності розподілу хлорорганічних пестицидів у вегетативних органах ячменю ярого. Визначено, що біологічне накопичення залишків ДДТ у вегетативній масі рослин ячменю ярого залежить не тільки від біологічних особливостей культури, але й від вихідної концентрації у ризосферному ґрунті.

8. Підтверджено, що в умовах забруднення темно-сірих опідзолених ґрунтів хлорорганічними пестицидами та їх похідними ефективними заходами ремедіації ґрунтів є внесення органо-мінеральних добрив у поєднанні з вапнуванням. Ці прийоми істотно знижують вміст усіх ізомерів і метаболітів ДДТ та ГХЦГ у ґрунті. Найефективніше процес ремедіації відбувається на фоні застосування 10 т/га гною і мінеральних добрив у нормі $N_{90}P_{90}K_{90}$ та $CaCO_3$ (1,5 Нг), що сприяє прискоренню самоочищення ґрунтових горизонтів.

9. Оптимальна органо-мінеральна система удобрення в поєднанні з вапнуванням забруднених хлорорганічними пестицидами ґрунтів знижує їх надходження в різні органи ячменю ярого та підвищує врожайність зерна.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ВИРОБНИЦТВУ

1. При введенні в загальне сільськогосподарське використання ґрунтів санітарних зон складів агрохімікатів обов'язковим є їх попереднє обстеження на предмет забруднення стійкими хлорорганічними пестицидами.

2. Для отримання екобезпечної продукції за умов понаднормового забруднення темно-сірих опідзолених ґрунтів в умовах Західного Лісостепу України рекомендується проведення заходів:

– фітореємедіація, що передбачає виведення територій із сільськогосподарського використання з подальшим залуженням забруднених ґрунтів дикорослими рослинами, що характеризуються високою здатністю до біокумуляції та фітодеградації забруднюючих речовин;

– хімічна реємедіація, що передбачає проведення комплексу агротехнічних заходів, а саме: внесення мінеральних добрив на фоні органічних (гною) у поєднанні з вапнуванням – CaCO_3 (1,5 Н_г) + $\text{N}_{90}\text{P}_{90}\text{K}_{90}$ + 10 т/га гною.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів: Монографія / В. П. Патики, Н. А. Макаренко, Л. І. Моклячук та ін. // За ред. В. П. Патики. – К. : Основа, 2005. – 300 с.
2. Агрохімічний аналіз: підручник / М. М. Городній, А. П. Лісовал, А. В. Бикін та ін. – К. : Арістей, 2005. – С. 173–175.
3. Александрова Л. Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению : 4-е изд., перераб. и дополн. / Л. Н. Александрова, О. А. Найденова. – Л. : Агропромиздат, 1986. – 295 с.
4. Алімов Д. М. Технологія виробництва продукції рослинництва: підручник / Д. М. Алімов, Ю. В. Шелестов. – К. : Вища шк., 1995. – 271 с.
5. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів: Навчальний посібник / М. А. Клісенко, Л. Г. Александрова, В. Ф. Демченко, Т. Л.Макарчук. – Київ : ЕКОГІНТОКС, 1999. – 238 с.
6. Ананьева Н. Д. Изменение микробной биомассы в почвах под действием пестицидов / Н. Д. Ананьева, Б. П. Стрекозов, Г. К. Тюрюканова // Агрохимия. – 1986. – № 5. – С. 84–90.
7. Ананьева Н. Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв / Н. Д. Ананьева; Отв. ред. Д. Г. Звягинцев. – М. : Наука, 2003. – 223 с.
8. Ананьева Н. Д. Самоочищение почв от пестицидов / Перспективы развития почвенной биологии // Н. Д. Ананьева. – М. : МАКС Пресс, 2001. – С. 94-107.
9. Андрущенко Г. О. Ґрунти Західних областей УРСР : учбовий посібник / Г. О. Андрущенко. – Львів, Дубляни : Львівський сільськогосподарський інститут, 1970. – 184 с.
10. Бабакина Э. И. О вертикальной миграции пестицидов в почвах различного типа по данным сетевых подразделений Госкомгидромета СССР / Э. И. Бабакина, Р. М. Ам, Н. С. Антипина и др. // Загрязнение атмосферного

воздуха, природных вод и почв. Тр. Ин-та экспериментальной метеорологии. Вып. 18(149). М. : Гидрометеиздат, 1990. – 395с.

11. Бессонова В. П. Методи фітоіндикації в оцінці екологічного стану довкілля: навч. посіб. для студ. біол. спец. ун-тів / В. П. Бессонова. – Запоріжжя : ЗДУ, 2001. – 196 с.

12. Борисова О. Б. Нормування пестицидного навантаження на агроландшафти на основі методології ЕІА : Автореф. дис. канд. геогр. наук: 11.00.11 / О. Б. Борисова; Одес. держ. ун-т ім. І. І. Мечнікова. – Одеса, 1999. – 18 с.

13. Бублик Л. І. Екотоксикологічний моніторинг пестицидів в агроценозах // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Інтегрований захист рослин на початку ХХІ століття». – К. : «Колообіг», 2004. – С. 571-580.

14. Бублик Л. І. Екотоксикологічний ризик застосування хімічних засобів захисту рослин від шкідливих організмів (лабораторії аналітичної хімії пестицидів 50 років) / Захист і карантин рослин. – К. : Аграрна наука, 2007. – Вип. 53. – С. 271-281.

15. Бублик Л. І. Залежність фізико-хімічних та екотоксикологічних властивостей пестицидів від їх полярності // Захист і карантин рослин. – К. : Аграрна наука, 2004. – Вип. 50. – С. 244-251.

16. Бублик Л. І. Методи моніторингу забруднення пестицидами ґрунтів агроценозів / Л. І. Булик, Л. С. Крук, І. В. Крук // Захист і карантин рослин. – К. : Аграрна наука, 2008. – Вип. 54. – С. 86-98.

17. Бублик Л. І. Теоретичні основи та методи моніторингу пестицидів в агроєкосистемі: автореф. дис. на здобуття вченого ступеня доктора сільськогосподарських наук: 06.00.13/ Інститут захисту рослин УААН. – К., 1995. – 43 с.

18. Буцяк Г. А. Використання біогумусу для підвищення родючості ґрунту і одержання екологічно безпечної продукції / Наук. вісник ЛНУВМ та БТ ім. С.З. Гжицького. – Львів, 2012. – Т. 14. – № 2(52). – Ч. 3. – С. 33-36.

19. Буцяк Г. А. Ефективність використання меліорантів на забруднених важкими металами ґрунтах / Г. А. Буцяк, О. П. Сухорська, М. В. Черевко // Наук. вісник Чернівецького НТУ «ХП». – Чернівці, 2012. – С. 106-111.

20. Буцяк Г. А. Збереження біологічного різноманіття в агроекосистемі / Г. А. Буцяк, Б. М. Калин // Сільський господар. – 2014. – № 9/10. – С. 30-32.

21. Буцяк Г. А. Мікроорганізми як альтернатива пестицидам у виробництві екологічно безпечної продукції рослинництва / Г. А. Буцяк, Б. М. Калин // Наук. вісник ЛНУВМ та БТ ім. С.З. Гжицького. – Львів, 2013. – Т. 14. – № 1(55). – Ч. 4. – С. 30-34.

22. Буцяк Г. А. Оцінка рівня хімічного забруднення ґрунтів різнофункціональних зон урбоекосистеми / Г. А. Буцяк, Б. М. Калин // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького. – Львів, 2012. – Т.14. – № 3(53). – Ч. 2. – С. 332-336.

23. Вашкулат Н. П. Реальная нагрузка пестицидов на организм детей в связи с химизацией сельского хозяйства / Н. П. Вашкулат // Довкілля та здоров'я. – 2000. – № 1. – С. 42–44.

24. Веселовський І. В. Довідник по бур'янам / І. В. Веселовський, Ю. П. Манько, О. Б. Козубський. – К. : Урожай, 1994. – 145 с.

25. Використання апарату нечітких нейронних мереж для виявлення толерантних до пестицидного навантаження видів дикорослих рослин / В. А. Петришина, Л. І. Моклячук, В. П. Лисенко, В. М. Штепа // Аграрна наука та освіта. – 2008. – Т. 9. – № 1–2. – С. 87–94.

26. Влізло В. В. Проблеми біологічної безпеки застосування пестицидів в Україні / В. В. Влізло, Ю.Т. Салига // Вісн. аграр. науки. – 2012. – № 1. – С. 24–28.

27. Влох В. Г. Рослинництво : підручник / В. Г. Влох, С. В. Дубковецький, Г. С. Кияк, Д. М. Онищук / за ред. В. Г. Влоха. – К. : Вид-во "Вища шк.", 2005. – 382 с.

28. Войціцький В. М. Біотрансформація ксенобіотиків та шляхи її реалізації / В. М. Войціцький, С. В. Хижняк, В. С. Морозова, Ю. Д. Бабенюк, В. П. Данько, О. О. Кисіль // X Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні технології управління екологічною безпекою, природокористуванням, заходами в надзвичайних ситуаціях» – Київ – Харків – АР Крим, 2011. – 480 с.

29. Волгина Т. Н. Современные методы обезвреживания некондиционных пестицидов / Т. Н. Волгина, В. Т. Новиков, Д. В. Регузов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 166-170.

30. Вплив довготривалого застосування органічних, мінеральних добрив та вапнування на продуктивність сільськогосподарських культур / І. І. Петрунів, Г. Й. Сеньків, М. М. Костюк // Передгірське та гірське землеробство і тваринництво. – Л. : Оброшино, 2001. – Вип. 43, ч.1. – С. 161-165.

31. Врочинский К. К. Гидробиологическая миграция пестицидов / К. К. Врочинский, М. М. Телитченко, И. К. Мережко. – М. : Изд. МГУ, 1980. – 120с.

32. Галиулин Р. В. Дегидрогеназная активность почвы загрязненной пестицидами / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина // Агрохимия. – 2001. – № 9. – С. 85–89.

33. Галиулин Р. В. Распределение стойких хлорорганических соединений в агроландшафтах различных регионов / Р. В. Галиулин, В. Н. Башкин, Р. А. Галиулина и др. // Агрохимия. – 1993. – №1. – С. 111-126.

34. Галиулин Р. В. Реконструкция загрязнения почв и поверхностных вод инсектицидами ДДТ и ГХЦГ по данным их мониторинга / Р.В. Галиулин, Р. Р. Галиулина // Агрохимия. – 2004. – №4. – С. 73-77.

35. Гармаш Т. П. Біоаккумуляція як процес накопичення токсикантів в організмі / Т. П. Гармаш // Вісник проблем біології і медицини. – 2010. – № 2. – С. 20-22.

36. Гнатів П. С. Природні ресурси України: навч. посіб. / П. С. Гнатів та ін. – Л. : Камула, 2012. – 215 с.
37. Гнатів П. С. Теорія систем і системний аналіз в екології: навч. посіб. для фахівців ОКР "магістр" спец. 8.04010601 "Екологія, охорона навколишнього середовища" / П. С. Гнатів, П. Р. Хірівський. – Л.: Камула, 2010. – 203 с.
38. Гнатів П. С. Трансформація природного середовища й адаптація рослин // Матеріали міжнар. наук. конф. "Промислова ботаніка: стан та перспективи розвитку". – Донецьк : ТОВ "Лебідь", 2003. – С. 178–180.
39. Гнатів П. С. Урботехногенне середовище як новий інтегральний чинник модифікаційних пристосувань рослин // Матеріали міжнар. конф. "Зелені міські зони – від проблем до розв'язків". – Львів : Друкарські куншти, 2005. – С. 57–66.
40. Гончар М. Т. Экологические проблемы сельскохозяйственного производства / М. Т. Гончар. – Львов: Вища школа, Издательство при Львовском университете, 1986. – 144 с.
41. Головлева Л. А. Микробиологическая деградация пестицидов / Л. А. Головлева, Е. Л. Головлев // Успехи микробиологии. – М. : Наука. – 1980. – Вып. 15. – С. 137-179.
42. Головлева Л. А. Условия микробной деградации пестицидов / Л. А. Головлева, З. И. Финкельштейн // Агрехимия. – 1984. – № 3. – С. 105–119.
43. Головлева Л. А. Поведение пестицидов в окружающей среде. Биотическая и абиотическая их деградация / Л. А. Головлева // Агрехимия. – 1987. – № 8. – С. 128–134.
44. Голубець М. А. Екосистемологія. – Львів: Поллі, 2000. – 316 с.
45. Голубець М. А. Плівка життя. – Львів: Видавництво «Поллі», 1997. – 186 с.

46. Гораш О. С. Управління продукційним процесом пивоварного ячменю: монографія / О. С. Гораш. – Кам'янець-Подільський : Мебодори. – 2010. – 364 с.

47. Гордієнко О. А. Аналіз методів знешкодження непридатних хлорвмісних пестицидних препаратів / О. А. Гордієнко, А. П. Ранський, М. В. Євсєєва // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2011. – № 5. – С. 37-43.

48. Городиська І. М. Еколого-токсикологічна оцінка зон забруднення хлорорганічними пестицидами в Степовій зоні України / І. М. Городиська // Вісник аграрної науки Причорномор'я. Спец. Випуск 3 (23). – том. II. – «Проблеми степового землеробства і рослинництва та їх вирішення в реформованих сільськогосподарських підприємствах». – Миколаїв. – 2003. – С. 31–36.

49. Городиська І. М. Ремедіація забрудненого хлорорганічними пестицидами ґрунту за допомогою лужних агентів: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата с.-г. наук: спец. 03.00.16 „Екологія” / І. М. Городиська. – К.: Вид-во "Лібра", 2006. – 22 с.

50. Городній М. М. Агрохімія : підручник / М. М. Городній. – К. : Алефа, 2003. – 778 с.

51. Городній М. М. Науково-методичні рекомендації з оптимізації мінерального живлення сільськогосподарських культур та стратегії удобрення / За заг. ред. М. М. Городнього. – К. : Вид-во ТОВ "Алефа", 2004. – 140 с.

52. Ґрунтозахисна біологічна система землеробства в Україні: Монографія / За ред. М. К. Шикули, – К. : Оранта, 2000. – 389 с.

53. Гуменюк А. І. Вапнування ґрунтів / А. І. Гуменюк. – К. : Урожай, 1968. – 100 с.

54. Гуцуляк Ю. Сталий та екологіобезпечний розвиток агроєкосистем в Україні / Ю. Гуцуляк // Землевпорядний вісник. – 2009. – № 3. – С. 24-29.

55. Гученко М. М. Дослідження причинно-наслідкових зв'язків між експозицією хлорорганічних сполук і станом здоров'я населення / М. М. Гученко, Т. Ф. Козловська, М. І. Гученко / «Екологічна безпека» Наукове видання: Кременчуцький державний політехнічний університет імені Михайла Остроградського. – Кременчук : КДПУ, 2009. – Вип. 1 / 2009 (5). – 80 с.

56. Ґрунтознавство з основами геології : підручник / І. І. Назаренко, С. М. Польшина, Ю. М. Дмитрук, І. С. Смага, В. А. Нікорич. – Чернівці : Книги – ХХІ, 2006. – 504 с.

57. Давидюк Е. И. Эколого-гигиеническая оценка загрязнения объектов агробиоценоза некоторыми хлорорганическими пестицидами // Актуальні проблеми екології і токсикології: Матеріали наук.-практ. конф. Київ, 28–29 травня, 1998. – К., 1998. – С. 79-82.

58. Демчишин А. Вапнування ґрунтів в умовах Львівської області / А. Демчишин, Л. Дз'яб'як // Агрохімічні та агроекологічні проблеми підвищення родючості ґрунтів і використання добрив: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 90-річчю утворення кафедри ґрунтознавства, землеробства та агрохімії. – Львів: Львів. нац. аграр. ун-т, 2009. – 201 с.

59. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті: Державні санітарні правила та норми: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. – К., 2001. – 244 с.

60. Добровольский Г. В. Экология почв. Учение об экологических функциях почв: Учебник / Г. В. Добровольский, Е. Д. Никитин. – 2-е изд., уточн., и доп. – М. : Издательство Московского университета, 2012. – 412 с.

61. Довідник по удобренню сільськогосподарських культур / за ред. П. О. Дмитренка. – 4-те вид., перероб. і доповн. – К. : Урожай, 1987. – С. 143-145.

62. Долежал Я. Сучасні пивоварні ячмені та технологія їх вирощування / Я. Долежал, О. Бовсуновський // Пропозиція : зб. наук. праць. – 2003. – № 2. – С. 47.

63. Доповнення до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні : каталог / М. В. Єременко, М. І. Ткачук, Н. В. Любач та ін. – Дніпропетровськ : АРТ-ПРЕС, 2007. – 248 с.

64. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта : учебник / Б. А. Доспехов. – М. : Агропромиздат, 1965. – 423 с.

65. ДСТУ ISO 11074-1: 2004. Якість ґрунту. Словник термінів. Частина 1. Забруднення та охорона ґрунтів. (ISO 11074-1:1996, IDT). [Чинний від 01.01.06]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – С. 4-7.

66. Дубина О. М. Вдосконалення обліку потенційно небезпечних складів пестицидів та агрохімікатів / О. М. Дубина, Г. С. Костенко // Вісн. ХНАУ. Сер.: Ґрунтознавство, агрохімія, землеробство, лісове госп-во, екологія ґрунтів. – Х., 2010. – № 5. – С. 223–225.

67. Екологія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / кол. авторів; за заг. ред. О. Є. Пахомова; худож.-оформлювач Г. В. Кісель. – Харків: Фоліо, 2014. – 666 с.

68. Екологія ґрунту та його забруднення / П. П. Надточій, Ф. В. Вольвач, В. Г. Гермашенко. – К. : Аграрна наука, 1998. – 286 с.

69. Екологія Львівщини 2004. – Львів : Астра-Друк-Сервіс, 2005. – 131 с.

70. Екологія Львівщини 2007. – Львів : СПОЛОМ, 2008. – 184 с.

71. Екологія та охорона навколишнього середовища : словник-довідник / укл.: А. Я. Сохнич, М. В. Андрійшин, В. В. Снітинський та ін. ; за ред. доктора екон. наук, проф. А. Я. Сохнича. – Львів : Укр. технології, 2006. – 252 с.

72. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія / В. Г. Петрук, О. Г. Яворська, А. П. Ранський, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко, Р. В. Петрук, Г. Д. Петрук, І. І. Тхор,

С. М. Кватернюк / Під ред. д.т.н., проф. Петрука В. Г. – Вінниця : «Універсум-Вінниця», 2006. – 254 с.

73. Еколого-економічні засади ремедіації забруднених пестицидами ґрунтів / Л. І. Моклячук та ін. // Екологічний вісник. – 2013. – № 6. – С. 20–21.

74. Екотоксикологія: навч. посіб. /В. В. Снітинський, П. Р. Хірівський, П. С. Гнатів, Г. Л. Антоняк, Н. Є. Панас. – Херсон : Олді-Плюс, 2011. – 327 с.

75. Екологічні основи збалансованого розвитку агросфери в контексті європейської інтеграції України : монографія / О. І. Фурдичко // НААН України. Ін-т агроекології і природокористування. – К. : ДІА, 2014. – 428 с.

76. Емцев В. Т. Почвенные микробы и деградация ксенобиотиков / В. Т. Емцев // Перспективы развития почвенной биологии: всерос. конф., Москва, 22 февраля 2001г. : труды. – М.: МАКС Пресс, 2001. – 284 с.

77. Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М. : Мир, 1986. – 202 с.

78. Жатов О. Г. Роль мінеральних добрив у процесі формування високопродуктивного посіву ячменю / О. Г. Жатов, Г. В. Гуліда // Вісник Сумського національного аграрного університету : агрономія і біологія. – 2011. – Вип. 4. – С. 61-64.

79. Забезпечення екологічно-безпечного зберігання непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин шляхом контейнеризації: аналіз практичних результатів та подальші перспективи / І. В. Глуховський, В. А. Свідерський, В. В. Глуховський, Т. С. Дашкова // Актуальні токсикологічні та санітарно-епідеміологічні аспекти поводження з відходами : науково-практична конференц. 17-18 вересня 2003 р. : тези допов. – К., 2003. – С. 429-431.

80. Заец Е. Р. Особенности фонового загрязнения пестицидами продуктов питания животного и растительного происхождения / Е. Р. Заец, В. Ф. Демченко, С. И. Усатюк, О. А. Буцько, Т. А. Королюк, Л. В. Солохненко, Н. И. Сирота // Інститут екогігієни та токсикології ім. Л. І. Медведя. Програма. Науково-практичної конференції «Актуальні

проблеми токсикології, гігієни та аналітичної хімії пестицидів і агрохімікатів». К. : 16-17 жовтня 2003 року. – С. 589-592.

81. Захарченко М. А. К вопросу об использовании фитотехнологий для ремедиации почв, загрязненных пестицидами / М. А. Захарченко, М. Н. Рыжкова, И. А. Рыжикова, Л. В. Мельник, А. М. Рыжиков // Наукотехнічний збірник «Коммунальное хозяйство городов», (93). 2010. – С. 388-392.

82. Закон України: “Про пестициди та агрохімікати” від 2.03.1995р. (Документ 86/95-вр, чинний, поточна редакція – Редакція від 28.06.2015, підстава 222-19).

83. Занавескин Н. Л. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов. Курс на ресурсосбережение и экологическую безопасность / Л. Н. Занавескин, О. А. Конорев, В. Л. Аверьянов // Химическая промышленность. – 2002. – № 2. – С. 3-19.

84. Збірник важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. – К., 1997. – Т. VI, ч. 1. – 245 с.

85. Звіт про результати досліджень ґрунту та води в зоні впливу складів з непридатними пестицидами в басейнах рік Сан та Західний Буг / Олег Ягоцький, Алла Войціховська, Тетяна Бондарчук, Оксана Довган; За ред. Алли Войціховської. – Львів : ТЗОВ «Компанія «Манускрипт», 2009. – 192 с.

86. Звягинцев Д. Г. Почва и микроорганизмы. – М., 1987. – 256 с.

87. Землеробство з основами екології, ґрунтознавства та агрохімії: навчальний посібник / В. Ф. Петриченко, М. Я. Бомба, М. В. Патика, Г. Т. Періг, П. В. Іващук. – К. : Аграр. наука, 2011. – 492 с.

88. Зеркалов Д. В. Екологічна безпека та охорона довкілля. Монографія. – К. : Основа, 2012. – 514 с.

89. Зубец Т. П. Микробиологическая и биохимическая активность почвы как показатель наличия в ней гербицидов и метаболитов / Т. П.Зубец // Превращение пестицидов и их метаболитов в почве. – Пущино, 1973. – С. 82-87.

90. Іванків М. Я. Особливості міграції пестицидів у біосфері та профілактика їх токсичного впливу / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вісник Львівського національного аграрного університету: агрономія. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2010. – № 14 (2). – С. 253–256.

91. Іванків М. Я. Вміст хлорорганічних пестицидів в молоці корів залежно від рівня забруднення ними навколишнього середовища / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету: сільськогосподарські науки. Випуск 5 (45). – Вінниця, 2010. – С. 169-171.

92. Іванків М. Я. Ефективна методика визначення хлорорганічних пестицидів у молоці корів / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вчені Львівського національного аграрного університету виробництву: каталог наукових розробок / За заг. ред. В. В. Снітинського, В. І. Лопушняка. – Львів : ЛНАУ, 2010. – Випуск 10. – С. 62–63.

93. Іванків М. Я. Особливості міграції та накопичення хлорорганічних пестицидів у ґрунті у зоні складів їх тривалого зберігання / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вісник Львівського національного аграрного університету: агрономія. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2011. – № 15 (1). – С. 91–94.

94. Іванків М. Я. Особливості накопичення хлорорганічних пестицидів у ґрунті в зонах складів їх зберігання / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Шляхи забезпечення екологічної безпеки територій: матеріали науково-практичної конференції, м. Луганськ, 9 лютого 2012 року / редкол. : А. Ю. Пекін, О. І. Левченков; Луган. обл. рада; Луган. обл. держ. адм. – Луганськ: РВВ ЛДУВС ім. Е. О. Дідоренка, 2012. – С. 39-45.

95. Іванків М. Я. Особливості акумуляції пестицидів та їх похідних у рослинному покриві поблизу складів зберігання / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вісник Львівського національного аграрного університету: агрономія. – Львів : Львівський НАУ, 2012. – № 16. – С. 109–113.

96. Іванків М. Я. Ефективна технологія очищення забруднених ґрунтів пестицидами та їх похідними / М. Я. Іванків, С. О. Вовк, В. В. Бальковський // Вчені Львівського національного аграрного університету виробництву: каталог інноваційних розробок / За заг. ред. В. В. Снітинського, В. І. Лопушняка. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2012. – Випуск 12. – С. 5.

97. Іванків М. Я. Особливості негативної дії хлорорганічних пестицидів на довкілля / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вісник Львівського національного аграрного університету: агрономія. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2013. – № 17 (1). – С. 44–48.

98. Іванків М. Я. Ефективна технологія утилізації рослин, забруднених хлорорганічними пестицидами та їх похідними / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Вчені Львівського національного аграрного університету виробництву: каталог інноваційних розробок / За заг. ред. В. В. Снітинського, В. І. Лопушняка. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2013. – Випуск 13. – С. 40.

99. Іванків М. Я. Агротехнологічні заходи зниження рівня хлорорганічних пестицидів та їх похідних у ґрунтах / М. Я. Іванків, С. О. Вовк // Науково-технічний бюлетень Інституту біології тварин і Державного науково-дослідного контрольного інституту ветпрепаратів та кормових добавок. – Львів, 2014. – Випуск 15, № 1. – С. 164-170.

100. Іванків М. Я. Ефективний спосіб зменшення залишкових кількостей пестицидів у ґрунті / М. Я. Іванків, С. О. Вовк, Б. Б. Кружель, С. Я. Павкович / Вчені Львівського національного аграрного університету виробництву: каталог інноваційних розробок / За заг. ред. В. В. Снітинського, І. Б. Яціва. – Випуск 15. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2015. – С. 16.

101. Іванків М. Я. Вплив агротехнологій детоксикації пестицидів на врожайність зерна ячменю ярого / М. Я. Іванків / Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України: Збірник науково-

технічних праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2015. – Випуск 25.5. – С. 150-155.

102. Іванків М. Я. Відновлення ґрунту, забрудненого хлорорганічними пестицидами / М. Я. Іванків // Вісник Львівського національного аграрного університету: агрономія. – Львів : Львівський національний аграрний університет, 2015. – № 19. – С. 29–34.

103. Іутинська Г. О. Дослідження мутагенної активності гексахлорциклогексану та продуктів його мікробної деградації / Г. О. Іутинська, Н. А. Ямборко, А. А. Піндрус // Мікробіологічний журнал. – К., 2010. – Т. 72, № 6. – С. 18-22.

104. Іутинська Г. О. Ґрунтова мікробіологія: навч. посібник / Г. О. Іутинська. – К. : Арістей, 2006. – 284 с.

105. Иванова А. С. Последствия применения стойких хлорорганических пестицидов в садах Крыма / А. С. Иванова // Агрехимия. – 2001. – №3. – С. 42-50.

106. Кавецький В. М. Екотоксикологічне обґрунтування застосування засобів хімізації / В. М. Кавецький // Агроекологічний журнал. – 2002. – № 2. – С. 24-30.

107. Кавецький В. М. Екотоксична властивість пестицидів як функція фізико-хімічної будови їх молекул / В. М. Кавецький, Л. С. Крук, Л. І. Бублик // Агроекологія і біотехнологія. – Випуск 2. – С. 85-91.

108. Кавецький В. М. Залежність потенційної небезпечності забруднення урожаю пестицидами від їх полярності / В. М. Кавецький, Л. С. Крук // Агроекологія і біотехнологія. – 1999. – Випуск 3. – С. 57-61

109. Кавецький В. М. Моніторинг агроценотичного покриву (концепція та критерії екотоксикологічної оцінки стану агроценозів) / В. М. Кавецький, Н. О. Козьякова // Агроекологічний моніторинг ґрунтів як основа сталого розвитку аграрного виробництва: матеріали міжнар. конф., 17-20 вер. 2002 р. – Вінниця, 2002. – С. 93.

110. Кавецкий В. М. Фітотоксичність як біотест для екотоксикологічної оцінки пестицидів / В. М. Кавецкий, Н. Д. Коломієць // Агроєкологія і біотехнологія. – К., 2000. – С. 32-35.

111. Кавецкий В. М. Мониторинг пестицидов и экотоксикологические критерии их применения в агроэкосистемах / В. М. Кавецкий, Н. А. Макаренко, Л. В. Кицно, Л. И. Бублик // Агроєкологія і біотехнологія. – К.: Аграрна наука, 1996. – С. 34-46.

112. Карпачевский Л. О. Экологическое почвоведение / Л. О. Карпачевский. – М. : ГЕОС, 2005. – 336 с.

113. Картографирование поведения пестицидов в окружающей среде / Р. В. Галиулин, А. А. Ильина, Р. Р. Галиулина // Агрохимия. – 1996. – №5. – С. 108-123.

114. Качинський А. Б. Антропогенні навантаження та екологічна безпека в системі «Пестициди – навколишнє середовище – здоров'я населення на основі аналізу ризику». – К., 1994. – 30 с. – (Препринт / Національний Інститут стратегічних досліджень; № 26).

115. Клименко М. О. Навчальні польові практики / М. О. Клименко, Д. В. Лико. – К. : Кондор, 2004. – 204 с.

116. Клисенко М. А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / М. А. Клисенко. – М. : Колос, 1983. – 304 с.

117. Клисенко М. А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, и внешней среде. Справочник / М. А. Клисенко, А. А. Калинина, К. Ф. Новикова, Г. А. Хохолькова – Т.1. – М. : Колос, 1992. – 567 с.; Т.2. – М. : Агропромиздат, 1992. – 416 с.

118. Козловский Е. В. Известкование почв / Е. В. Козловский, А. Н. Небольсин, Ю.В. Алексеев, Л. А. Чуриков. – Л. : Колос, 1983. – 286 с.

119. Корми для тварин. Визначення залишків хлорорганічних пестицидів. Метод газової хроматографії: ДСТУ ISO 14181:2003. – [Чинний від 01.01.05]. – К. : Держспоживстандарт України, 2003. – 13 с.

120. Крайнов И. П. Компостирование непригодных пестицидов / И. П. Крайнов, В. М. Скоробогатов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 2. – С. 43-47.

121. Кретьова Л. Г. Влияние органического вещества на поведение пестицидов в почве / Л. Г. Кретьова // Агрохимия. – 1986. – № 10. – С. 127-134.

122. Кризовий моніторинг ґрунтів, забруднених стійкими хлорорганічними ксенобіотиками / Л. І. Моклячук, І. М. Городиська, Г. Г. Андрієнко, В. М. Грибіниченко // Агроєкологічний журнал. – 2005. – №4. – С. 29-32.

123. Крук Л. С. Екотоксична дія пестицидів в агроценозах України як функція фізико-хімічної будови їх молекул : Автореф. дис. канд. с.-г. наук : 03.00.16 / Л. С. Крук; Нац. аграр. ун-т. – К., 2001. – 19 с.

124. Кучерявий В. П. Фітомеліорація: навч. посібник для студ. природничих і техн. спец. вищих навч. закл. / В. П. Кучерявий. – Л. : Світ, 2003. – 539 с.

125. Кучерявий В. П. Загальна екологія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Кучерявий. – Л. : Світ, 2010. – 520 с.

126. Кучерявий В. П. Рекультивация та фітомеліорація: Навч. посібник / В. П. Кучерявий, Я. В. Генік, А. П. Дида, М. М. Колодко. – Львів : ГАФСА, 2006. – 117 с.

127. Кундиев Ю. И. Носительство хлорорганических пестицидов как фактор риска нарушений репродуктивного здоровья женщин / Ю. И. Кундиев, А. Н. Каракашян, Т. Ю. Мартыновская и др. // Журнал АМН України, 2010. – Том 16, № 1. – С. 97-106.

128. Кучма М. Д. Зміни екологічних характеристик ґрунтів перелогів під впливом залісення / М. Д. Кучма, В. П. Ландін, Г. О. Хаурдінова, С. В. Зібцев. // Наукові доповіді НУБіП. – 2012-2. – № 31.

129. Ладонин В. Ф. Остатки пестицидов в объектах агрофитоценозов и их влияние на культурные растения / В. Ф. Ладонин, М. И. Лунев. – М. : Изд-во ВНИИТЭИСХ, 1985. – С. 14-40.

130. Ландін В. П. Емпіричні засади методології реабілітації радіоактивно забруднених лісових земель / Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2013. – № 23.10. – С. 80-87.

131. Ландін В. П. Динаміка вертикального перерозподілу цезію-137 у ґрунтах різної трофності та гідрологічного режиму в лісах Полісся України // С. П. Ірклієнко, О. О. Орлов, В. П. Ландін та ін. // Проблеми екології лісів і лісокористування на Поліссі України. – Житомир, 2000. – Вип. 1(7). – С. 9-15.

132. Ландін В. П. До питання реабілітації та використання радіоактивно забруднених земель / В. П. Ландін, В. В. Коновальчук // Науковий вісник Національного аграрного університету “Лісівництво і декоративне садівництво“, Вип. 96. – Київ, 1997. – С. 70-77.

133. Ландін В. П. Особливості відновлення лісокористування в лісах, забруднених радіонуклідами / В.П. Ландін // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2013. – № 23.11. – С. 38-44.

134. Ландін В. П. Сучасний стан та напрямки ефективного використання лісових земель забруднених унаслідок аварії на ЧАЕС / В. П. Ландін // Збірник наукових праць «Лісівництво і агролісомеліорація». Випуск 118. – Харків, 2011 – УКРНДЛГА. – С. 58-63.

135. Ландін В. П. Традиційна і альтернативна технології відтворення енергопотенціалу радіоактивно забруднених ґрунтів / В. П. Ландін, М. Ю. Тараріко // Науково-практичний журнал: Збалансоване природокористування. – № 3. – К.: 2015. – С. 42-46.

136. Ликвидация непригодных пестицидов / И. П. Крайнов, И. А. Боровой, В. М. Скоробогатов [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С. 47-54.

137. Лихочвор В. В. Рослинництво. Сучасні інтенсивні технології вирощування основних польових культур / В. В. Лихочвор,

В. Ф. Петриченко. – Львів : Вид-во НВФ "Українські технології", 2006. – 730 с.

138. Лихочвор В. В. Рослинництво. Технологія вирощування сільськогосподарських культур / В. В. Лихочвор. – Львів : Укр. технології, 2002. – 800 с.

139. Лихочвор В. В. Ячмінь / В. В. Лихочвор, Р. Р. Проць, Я. Должал. – Львів : Вид-во НВФ "Українські технології", 2003. – 88 с.

140. Лобачевська О. В. Механізми толерантності рослин та їх адаптація до стресу / О. В. Лобачевська // Наукові основи збереження біотичної різноманітності: матеріали 8-ої наук. конф. молодих учених. – Львів, 2007. – С. 25–31.

141. Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнение: учеб. пособие / И. Н. Лозаннская, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова. – М. : Высшая школа, 1998. – 287 с.

142. Лопушняк В. І. Агрохімічні та агроекологічні основи систем удобрення сільськогосподарських культур у Західному Лісостепу України : автореф. дис. д-ра с.-г. наук : 06.01.04 / В. І. Лопушняк; Нац. акад. аграр. наук, Нац. наук. центр "Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського". – Х., 2013. – 45 с.

143. Лопушняк В. І. Екологічний стан темно-сірого опідзоленого ґрунту за різних систем удобрення / В. І. Лопушняк // Агроекологічний журнал. – 2013. – № 3. – С. 47–52.

144. Лопушняк В. І. Кислотно-основні властивості темно-сірого опідзоленого ґрунту за різних систем удобрення / В. І. Лопушняк // Вісник аграрної науки. – 2013. – № 9. – С. 13-15.

145. Лопушняк В. І. Органо-мінеральна система удобрення як фактор оптимізації мінерального живлення / В. І. Лопушняк // Сільський господар. – 2001. – № 5. – С. 10–12.

146. Лопушняк В. І. Трансформація органічних сполук у темно-сірому опідзоленому ґрунті під впливом систем удобрення / В. І. Лопушняк // Хімія.

Агрономія. Сервіс : Всеукраїнське видання про сучасні агротехнології. – 2011. – N 10. – С. 48-51.

147. Лопушняк В. І. Сільськогосподарське виробництво і проблема збереження родючості ґрунтів / В. І. Лопушняк // Сільський господар. – 2001. – № 7-8. – С. 4-5.

148. Лопушняк В. І. Вплив систем удобрення на вміст гумусу в темно-сірому опідзоленому ґрунті Західного Лісостепу / В. І. Лопушняк // Вісник аграрної науки : науково-теоретичний журнал Національної академії аграрних наук України. – 2014 – N 2. – С. 5-9.

149. Лоханська В. Й. Біоекологічний моніторинг забруднення ґрунту, підданого біоремедіації, у зоні складу з непридатними пестицидами / В. Й. Лоханська, О. П. Самкова, Г. Ф. Гутовська // Вісник Дніпропетровського державного аграрного університету. – 2012. – № 1. – С. 157-161.

150. Лунев М. И. Пестициды и охрана агрофитоценозов / М. И. Лунев. – М.: Колос, 1992. – 269 с.

151. Макаренко В. В. Науково-методичні основи екологічного моніторингу агрохімікатів / В. В. Макаренко, Н. А. Макаренко // Вісн. Держ. агроеколог. ун-ту : наук.-теорет. зб. / ДАУ. – Житомир, 2007. – Вип. 1. – С. 53–60.

152. Малкина-Пых И. Г. Моделирование динамики пестицидов в элементах экосистемы различных географических зон на основе функций отклика. Сообщение 1. Общее описание модели / И. Г. Малкина-Пых // Агрохимия. – 1995. – № 8. – С. 87-96.

153. Манівчук Г. В. Механізми відновлення саморегуляції, підвищення продуктивності, охорони та раціонального використання лучних агробіоценозів Українських Карпат: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня доктора с.-г. наук / Г. В. Манівчук. – К., 2007. – 40 с.

154. Матусевич Г. Д. Екотоксикологічне обґрунтування використання пестицидів у вирощуванні ярих зернових культур в умовах північної частини

Лісостепу України / Г. Д. Матусевич, О. А. Слободенюк // Агроеколог. журн. – 2012. – № 1. – С. 31-35.

155. Медведь Л. И. Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Под ред. Л. И. Медведя. – Киев: ВНИИГИНТОКС, 1970. – Вып. 8. – С. 277-285.

156. Медведь Л. И. Общие сведения о пестицидах // Справочник по пестицидам (гигиена, применение и токсикология) / Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: Урожай, 1986. – 431с.

157. Мельник П. О. Фітосанітарна безпека та біоекологія застосування пестицидів / П. О. Мельник // Вісн. аграр. науки. – 2011. – № 1. – С. 83–84.

158. Мельников Н. Н. Органические соединения хлора в окружающей среде / Н. Н. Мельников, С. Р. Белан // Агрехимия. – 1998. – №10. – С. 83-93.

159. Мельников Н. Н. Пестициды в современном мире / Н. Н. Мельников, В. А. Захаренко // Химическая промышленность. – 1996. – № 4. – С. 11-14.

160. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М. : Химия, 1987. – 712 с.

161. Мельничук С. Д. Антропогенне забруднення агроecosистем та методи їх ремедіації / С. Д. Мельничук, В. Й. Лоханська, О. П. Самкова // Планета без стійких органічних забруднювачів (СОЗ): Збірник наукових матеріалів науково-практичного семінару в рамках Всесвітнього дня дій проти СОЗ. – К.: ВГЛ Обрії, 2005. – 188 с.

162. Мельничук С. Д. К вопросу химического анализа соединений, хранящихся на складах непригодных пестицидов и агрохимикатов во Львовской и Черкасской областях Украины / С. Д. Мельничук, С. В. Шеляженко, В. И. Лоханская // Планета без стійких органічних забруднювачів (СОЗ): Збірник наукових матеріалів науково-практичного семінару в рамках Всесвітнього дня дій проти СОЗ. – К. : ВГЛ Обрії, 2005. – 188 с.

163. Малюк Л. П. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник / А. А. Дубініна, Л. П. Малюк, Г. А. Селютіна,

Т. М. Шапорова, Л. В. Кононенко, В. А. Науменко. – К. : ВД «Професіонал», 2007. – 384 с.

164. Методи біологічних та агрохімічних досліджень рослин і ґрунтів / З. М. Грицаєнко, А. О. Грицаєнко, В. П. Карпенко. – К.: ЗАТ НІЧЛАВА, 2003. – С. 57–61, 231–235.

165. Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів у харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – Зб. № 42. – Офіційне вид. – К., 2005. – 246 с.

166. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочное издание / Под ред. М. А. Клисенко. – М. : Колос, 1983. – 304 с.

167. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, и внешней среде: справочник. / М. А. Клисенко, А. А. Калинина, К. Ф. Новикова и др. – М.: Изд-во "Колос", 1992. – 567 с.

168. Методичні рекомендації з агроекологічної оцінки забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів / В. П. Пати́ка, Л. І. Моклячук, Г. Г. Андри́єнко та ін. – К.: Мінагрополітики, 2005. – 27 с.

169. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – К., 1995. – № 22. – Ч. 2. – С. 195–201.

170. Методичні рекомендації з фітотестування забруднених стійкими пестицидами ґрунтів / О. І. Фурдичко, М. М. Мовчан, Л. І. Моклячук та ін.; під наук. ред. О. І. Фурдичка. – К.: ЦНТІ, 2008. – 24 с.

171. Мікробна деструкція похідних циклічних вуглеводнів (α -, β -, γ -гексахлорциклогексанів) у ґрунті / Г. О. Іутинська, Н. А. Ямборко, А. А. Піндрус, С. Д. Мельничук та ін. // Наукові доповіді Національного аграрного університету: Агрономія. – К., 2007. – №1 (6).

172. Мойсейченко В. Ф. Основи наукових досліджень а агрономії : підручник / В. Ф. Мойсейченко, В. О. Єщенко. – К. : Вища шк., 1994. – 334 с.

173. Моклячук Л. І. Вплив забруднення хлорорганічними пестицидами на ферментативну активність ґрунту /Л. І. Моклячук, І. М. Городиська, О. В. Тертична // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту / НАУ. – К., 2007. – Вип. 117. – С. 88–93.

174. Моклячук Л. І. Моніторинг агроландшафтів за вмістом токсичних органічних сполук // Агроекологічний журнал. – 2002. – №3. – С. 9-13.

175. Моклячук Л. І. Науково-методичні підходи до фітореємедіації забруднених пестицидами ґрунтів : научное издание / Л. І. Моклячук, О. А. Слободенюк, В. А. Петришина // Агроекологічний журнал : науково-теоретичний журнал. – 2008. – С. 188-190.

176. Моклячук Л. І. Науково-методичні основи екотоксикологічного моніторингу і реємедіації забруднених органічними ксенобіотиками ґрунтів: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня доктора с.-г. наук: спец. 03.00.16 „Екологія” / Л. І. Моклячук. – К., 2008. – 40 с.

177. Моклячук Л. І. Методологічні аспекти агроекологічного моніторингу пестицидів / Л. І. Моклячук, Т. Л. Макарчук // Зб. наук. праць Уманської сільськогосподарської академії УААН. – К. : Нора-прінт, 1997. – С. 233-235.

178. Моклячук Л. І. Фітоекстракція та фітодеградація ДДТ рослинами кабачків (*Cucurbita pepo*) та квасолі (*Phaseolus vulgaris*) / Л. І. Моклячук, Г. Г. Андрієнко, О. А. Слободенюк, О. Ю. Недашківська // Вісник державного агроекологічного університету. – 2006. – Вип. №1 (16). – С. 27–31.

179. Моложанова Е. Г. Оценка содержания пестицидов в почвах и подземных водах Украины / Е. Г. Моложанова, Э. А. Рыбачковская, С. К. Дрич // Загрязнение атмосферного воздуха, природных вод и почв. – М.: Гидрометеиздат, 1990. – Вып. 10 (149). – С. 78-87.

180. Моніторинг та екотоксикологічна оцінка ґрунтів з тривалим полікомпонентним забрудненням / Л. І. Моклячук, Г. Г. Андрієнко, А. М. Ліщук та ін. // Агроекологічний журнал. – 2007. – №1. – С. 18-24.

181. Моніторинг персистентних хлорорганічних пестицидів у землеробстві півдня України / Л. І. Моклячук, І. М. Городиська,

В. М. Грибіниченко, Б. В. Нікітіна // Збірник наукових праць Національного наукового центру «Інститут землеробства УААН». – 2008. – Вип.1. С. 65–70.

182. Мудрий І. В. Деякі аспекти проблеми вирощування якісної рослинницької продукції при застосуванні мінеральних добрив та методичні підходи щодо токсиколого-гігієнічної їх оцінки // І. В. Мудрий, І. В. Лепьошкін / Проблеми харчування. – Київ: Медична Україна. – 2005. – №4. – С. 44-47.

183. Мудрий І. В. Еколого-гігієнічне значення проведення санітарно-епідеміологічного обстеження об'єктів довкілля та виробничих приміщень колишніх складів пестицидів і мінеральних добрив / І. В. Мудрий, І. В. Лепьошкін, О. О. Бобильова [та ін.] // Довкілля та здоров'я. – 2007. – №1. – С. 45– 47.

184. Мусієнко М. М. Екологія. Охорона природи: словник-довідник / М. М. Мусієнко, В. В. Серебряков, О. В. Брайон. – К.: Т-во „Знання”, КОО, 2002. – 550 с.

185. Надточій П. П. Екологія ґрунту : монографія / П. П. Надточій, Т. М. Мислива, Ф. В. Вольвач. – Житомир : Рута, 2010. – 475 с.

186. Назаренко М. Знезаражування пестицидів компостуванням / Назаренко М., Загородонець В. // АПК: наука, техніка, практика. – 1990. – №°1. – С. 41–42.

187. Никитюк А. Моніторинг ґрунтів за вмістом органічних ксенобіотиків / А. Никитюк, А. Ліщук, Л. Моклячук // Тваринництво України. – 2010. – № 6. – С. 2–6.

188. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище: Підручник для студентів екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів / В. Ю. Некос, Н. В. Максименко, О. Г. Владимірова, А. Ю. Шевченко. – Вид. 3-тє доп. і перероб. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. – 288 с.

189. Нуржанова А. А. Физиолого-генетические основы фиторемедиации загрязненных пестицидами почв: автореф. дис. на соискание ученой степени

доктора биологических наук: спец. 03.00.12 „Физиология и биохимия растений”, 00-03.15 “Генетика” / А. А. Нуржанова. – Алматы, 2007. – 33 с.

190. Нуржанова А. А. Эколого-генетические аспекты токсичности и мутагенеза пестицидов / А. А. Нуржанова. – Алматы, 2007. – 172 с.

191. Одум Ю. Экология. Том 1./ В 2-х томах. – Пер. с англ. Ю. М. Фролова. – М. : Мир, 1986. – 325 с.

192. Одум Ю. Основы экологии / Ю. Одум ; пер. с англ. Н. П. Наумова. – М. : Мир, 1975. – 740 с.

193. Основи екології. Екологічна економіка та управління природокористуванням: Підручник / За заг. ред. д.е.н., проф. Л. Г. Мельника та к.е.н., проф. М. К. Шапочки. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2005. – 759.

194. Определение множественных остатков пестицидов в почвах прикладских территорий / С. Д. Мельничук, В. И. Лоханская, Ю. С. Баранов и др. / Журнал хроматографічного товариства. К. : – 2005. – Т.5. – № 3. – С. 4-10.

195. Основи стійкого розвитку: Навчальний посібник / За заг. ред. д.е.н., проф. Л. Г. Мельника. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2005. – 654 с.

196. Патица В. П. Наукова концепція сталого розвитку агросфери України / В. П. Патица // Агроекологічний журнал. – 2002. – №2. – С. 10 – 14.

197. Патица В. П., Моклячук Л. І., Макаренко Н. А., Бахмацька І. М. Спосіб очистки ґрунту від залишкових кількостей ДДТ // Патент на винахід № 50678 А від 15.02.2005. Бюл. № 2.

198. Патица В. П., Моклячук Л. І., Макаренко Н. А., Бахмацька І. М. Спосіб очистки ґрунту від залишкових кількостей гексахлорциклогексану // Декларацийний патент на винахід №53530 А від 15.01.03. Бюл. №1.

199. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні / В. У. Ящук, Д. В. Іванов, О. Л. Капліна та ін. – К. : Юнівест Медіа, 2010. – 448 с.

200. Петришина В. А. Агроекологічне обґрунтування фітореMediaційної спроможності дикорослих видів рослин: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата с.-г. наук: спец. 03.00.16 „Екологія” / В. А. Петришина. – К., 2009. – 21 с.

201. Петришина В. А. Критерії агроекологічної оцінки фітореMediaційного потенціалу дикорослих рослин до ДДТ / В. А. Петришина, Л. І. Моклячук // Агроекологічний журнал. – 2009. – №1. – С. 40 – 42.

202. Петрук Р. В. Екологічна безпека складів і сховищ отрутохімікатів і відновлення земель навколо них / Р. В. Петрук, В. Г. Петрук, А. П. Березюк // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ, 2013. – Випуск 3 (80). – С. 197-202.

203. Петрук В. Г. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Частина 1. Нормування інгредієнтного забруднення: навчальний посібник / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, В. А. Іщенко, Р. В. Петрук, П. М. Турчик. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 253 с.

204. Підвальна Г. С. Гумусовий стан автоморфних ґрунтів Пасмового Побужжя : монографія / Г. С. Підвальна, С. П. Позняк. – Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2004. – 192 с.

205. Полупан М. І. Класифікація ґрунтів України / М. І. Полупан, В. Б. Соловей, В. А. Величко; за ред. М. І. Полупана. – К.: Аграрна наука, 2005. – 300 с.

206. Польовий А. М. Ґрунтознавство: підручник для студ. вищ. навч. закладів / А. М. Польовий, А. І. Гуцал, О. О. Дронова; М-во освіти і науки України, Одеський держ. еколог. ун-т. – Одеса : Екологія, 2013. – 668 с.

207. Почва, отходы и здоровье человека / С. В. Капранов, В. М. Шулика. – Луганск: Янтарь, 2010. – 488 с.

208. Проданчук М. Г. Основні проблеми токсикології пестицидів і агрохімікатів та їх регламентації в об'єктах навколишнього середовища /

М. Г. Проданчук, П. Г. Жмінько, Н. М. Недопитанська // Журн. Акад. мед. наук України. – 2005. – 11, № 4. – С. 753-774.

209. Проект Національного плану зменшення ризику від накопичених в Україні непридатних пестицидів, 2005. – 44 с.

210. Прокопов В. О. Хлорорганічні сполуки у питній воді: фактори та умови їх утворення / В. О. Прокопов, Г. В. Чичковська, О. В. Зоріна // Довкілля і здоров'я. – 2004. – №2. – С. 71-73.

211. Путилина В. С. Миграция загрязняющих органических соединений в подземные воды // Геоэкология. – М. : Наука, 2003. – №4. – С. 309-317.

212. Ранський А. П. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 5. – С. 20-25.

213. Реймерс Н. Ф. Экология. Теория, законы, правила, принципы и гипотезы. – М. : Россия молодая, 1994. – 367 с.

214. Реймерс Н. Ф. Природопользование. Словарь-справочник. – М.: Мысль, 1990. – 637с.

215. Реагентні методи переробки непридатних хлорвмісних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, С. П. Прокопчук, І. В. Васильківський // II-й Всеукраїнський з'їзд екологів, 23-26 вересня 2009 р. : збірник наукових статей. – Вінниця, 2009. – С. 79-83.

216. Реєстр сортів рослин України на 2003 рік (зміни і доповнення). – К., 2003. – 39 с.

217. Рекомендації з адаптації існуючої системи моніторингу забруднення ґрунтів відповідно до проекту рамкової Ґрунтової Директиви ЄС та Ради Європи. – К., 2011. – 23 с.

218. "Роль освіти, просвіти та поінформування при вирішенні проблеми небезпечних відходів та непридатних пестицидів в Україні", міжнародний круглий стіл (2007) / Збірник матеріалів міжнародного круглого столу "Роль освіти, просвіти та поінформування при вирішенні проблеми небезпечних

відходів та непридатних пестицидів в Україні. 7 лютого 2007 року // Всеукраїнська екологічна громадська організація "МАМА-86", Національний педагогічний ун-т ім. М. П. Драгоманова. Кафедра хімії. – К., 2007. – 156 с.

219. Рослинництво: підручник / В. Г. Влох, С. В. Дубковецький, Г. С. Кияк, Д. М. Онищук ; за ред. В. Г. Влоха. – К. : Вища шк., 2005. – 382 с.

220. Ротарь М. Ф. Пестициды в геологической среде и эпидемиология злокачественных новообразований в Украине / М. Ф. Ротарь, О. Г. Лиходедова, Е. М. Ротарь. // Екологія, довкілля та безпека життєдіяльності. – 2003. – №4. – С.44-48.

221. Склади зберігання непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин – джерело небезпеки для навколишнього середовища / Л. І. Моклячук, Ю. С. Баранов, І. М. Городиська, В. В. Монарх, А. О. Білоус // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Сільськогосподарські науки. – Вінниця. – Вип. № 1 (57), 2012. – С. 65-69.

222. Склади непридатних пестицидів – джерело забруднення навколишнього середовища у регіоні / С. Д. Мельничук, Ю. С. Баранов, В. Й. Лоханська, В. Й. Цвіліховський, О. В. Земцова, В. І. Павлінчук // Довкілля та здоров'я: наук. журн. з пробл. мед. екології, гігієни, охорони здоров'я та екологічної безпеки. – К.: Преса України, 2008. – № 4 (47). – С. 37-41.

223. Склади непридатних пестицидів – потенційне джерело забруднення продуктів харчування тваринного походження / С. Д. Мельничук, В. Й. Лоханська, Ю. С. Баранов та ін. – К. : Науковий вісник НАУ, 2006. – № 102. – С. 217-223.

224. Слободенюк О. А. Утилізація рослин, забруднених дихлордифенілтрихлорметилметаном / О. А. Слободенюк // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. – Львів: РВВ НЛТУ України. – 2012. – Вип. 22.11. – С. 128-132.

225. Слободенюк О. А. Фіторемедіація ґрунтів, забруднених стійкими хлорорганічними пестицидами: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата с.-г. наук: спец. 03.00.16 „Екологія” / О. А. Слободенюк. – К., 2008. – 20 с.

226. Словник-довідник з агроекології і природокористування / Нац. акад. аграр. наук, Ін-т агроекол. і природокористування; за наук. ред. О. І. Фурдичка. – 2-е вид., допов. – К. : ТОВ "ДІА", 2012. – 335 с.

227. Сметник А. А. Прогнозирование миграции пестицидов в почвах : Автореф. дисс. доктора биологических наук / А. А. Сметник. – М., 1999. – 31 с.

228. Снітинський В. В. Ґрунтознавство з основами агрохімії та геоботаніки: Навч. посібник. 2-ге вид., випр. й доп. / В. В. Снітинський, В. Ф. Якобенчук. – Львів: Аверс, 2006. – 312 с.

229. Снітинський В. В. Екотоксикологія: Навчальний посібник / В. В. Снітинський, П. Р. Хірівський, П. С. Гнатів та ін. – Херсон: Олді-плюс, 2011. – 330 с.

230. Снітинський В. В. Охорона навколишнього природного середовища і використання добрив / В. В. Снітинський, В. І. Лопушняк / Актуальні проблеми ґрунтознавства, землеробства та агрохімії : матеріали Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції, присвяченої 95-річчю утворення кафедри ґрунтознавства, землеробства та агрохімії ЛНАУ та Міжнародному Дню агрохіміка, 9 – 13 червня 2014 р. – Львів, 2014. – 372 с.

231. Соколов М. С. Ксенобиотические соединения и охрана почв / М. С. Соколов // Поведение поллютантов в почвах и ландшафтах: сб. научн. трудов. – Пушино, 1990. – 134 с.

232. Соколов М. С. Миграция и детоксикация пестицидов в почвах / М. С. Соколов, Б. П. Стрекозов. – М., 1970. – 83 с.

233. Соломенко Л. І. Метаболічний контроль рослинними організмами екологічно небезпечних концентрацій ксенобіотиків (на прикладі

фосфорорганічних інсектицидів) / Л. І. Соломенко // Науковий вісник Національного аграрного університету. – 2006. – Вип. 95. – С. 128-131.

234. Солошенко О. В. Пріоритети у виборі методів утилізації залишків пестицидів / О. В. Солошенко, А. М. Фесенко, Н. Ю. Гаврилович // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Сер.: Біологія, біотехнологія, екологія / НУБіПУ. – К., 2012. – Вип. 178. – С. 158–162.

235. Сорочинський Б. В. Біотехнологічні аспекти фітореMediaції об'єктів навколишнього середовища від радіонуклідних забруднень / Б. В. Сорочинський, Н. О. Козировська // Агроекологія і біотехнологія. – 1998. – Вип. 2. – С. 123–131.

236. Спину Е. И. Математическое прогнозирование и профилактика загрязнения окружающей среды пестицидами / Е. И. Спину, Л. Н. Иванова. – М. : Изд-во "Прогресс", 1978. – С. 41-43.

237. Спиридонов Ю. Я. Вопросы мониторинга пестицидов в окружающей среде / Ю. Я. Спиридонов, Г. Е. Ларина // Агрoхимия. – 1999. – №11. – С. 64-71.

238. Справочник по пестицидам: Гигиена применения и токсикология / Сост. Л. К. Седокур; Под ред. А. В. Павлова. – К.: Урожай, 1986. – 432 с.

239. Сталий розвиток суспільства: навчальний посібник / авт.: А. Садовенко, Л. Масловська, В. Серета, Т. Тимочко. – 2 вид. – К.; 2011. – 392 с.

240. Стойкие органические загрязнители экосистемы / А. П. Ранский, В. С. Коваленко, М. Ф. Ткачук и др. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 5. – С. 239-245.

241. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі. – Київ : СПД “Вальд”, 2004. – 48 с.

242. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. Монографія / В. Г. Петрук, О. Г. Яворська, І. В. Васильківський, та інші // Під ред. Петрука В. Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2003. – 254 с.

243. Сухопарова В. П. Деградація и форми распределения ГХЦГ и ариламидных пестицидов в трех типах почв / В. П. Сухопарова, Б. П. Стрекозов, Н. В. Перфилова // Агрохимия. – 1990. – № 3. – С. 107–113.

244. Термическое обезвреживание непригодных пестицидных препаратов / А. П. Ранский, М. В. Герасименко, В. И. Ильченко [и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С. 198-205.

245. Тлумачний словник з агрогрунтознавства / За ред. М. І. Лактіонова, Т. М. Лактіонової. – Харків: Харк. держ. аграрн. ун-т ім. В.В. Докучаєва, 1998. – 76 с.

246. Томашивський З. М. Известкование кислых почв в Западных областях Украинской ССР/ автореферат дис. на соискание ученой степени доктора с. г. н. – Минск, 1986. – 41 с.

247. Трофиновская А. Я. Ячмень (эволюция, классификация, селекция) / А. Я. Трофиновская. – Л. : Колос, 1972. – 296 с.

248. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. №2051-79 от 21.08.79. – М., 1989. – 290 с.

249. Утилізація рослин, забруднених дихлордифенілтрихлорметилметаном / О. А. Слободенюк // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України: Збірник науково-технічних праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2012. – Випуск 22.11. – С. 128-132.

250. Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 121-124.

251. Царенко О. М. Захист довкілля в умовах зростаючого техногенного навантаження на природу : навч. посіб. / О. М. Царенко, Г. М. Олійник. – Суми : Слобожанщина, 2002. – 464 с.

252. Цигульова О. М. Проблема пестицидів в Україні / О. М. Цигульова, В. С. Толмачова, О. М. Ковтун // Роль освіти, просвіти та поінформування при вирішенні проблеми небезпечних відходів та непридатних пестицидів в Україні: Міжнародн. круглий стіл, лют. 2007 р. : збірник матеріалів. – К., 2007. – С. 95-118.

253. Цыденова О. В. Загрязнение бассейна озера Байкал: хлорорганические пестициды / О. В. Цыденова, В. Б. Батоев, L. Weissflog, R.-D. Wenzel // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – №11. – С. 349-352.

254. Федоров Л. А. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку / Л. А. Федоров, А. В. Яблоков. – М.: Наука, 1999. – 461с.

255. Фітофармакологія: підручник / М. Д. Євтушенко, Ф. М. Марютін, В. П. Туренко та ін.; За ред. професорів М. Д. Євтушенка, Ф. М. Марютіна. – К.: Вища освіта, 2004. – 432 с.

256. Фиторемедиационные технологии – метод восстановления загрязненных пестицидами почв: (2-я Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов») (Харьков, 9–10 февраля, 2005 г.) / Л. И. Моклячук, Г. Г. Андриенко, Е. А. Слободенюк. – Х.: ИД «ИНЖЭК», 2005. – 392 с.

257. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем хлорорганическими соединениями / Ф. Я. Ровинский, Л. Д. Воронова, М. И. Афанасьев и др. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 270с.

258. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв) / Г. В. Добровольский, Е. Д. Никитин. – М. : Наука, 1990. – 261 с.

259. Фурдичко О. І. Наукові основи сталого розвитку агроєкосистем України. Екологічна безпека агропромислового виробництва. Т. 1 : Монографія / За ред. О. І. Фурдичка. – К. : ДІА, 2012. – 352 с.

260. Фурсова Г. К. Рослинництво : лабораторно-практичні заняття. Ч. І. Зернові культури : навч. посіб. / Г. К. Фурсова, Д. І. Фурсов, В. В. Сергеев; за ред. Г. К. Фурсової. – Харків : ТО Ексклюзив, 2004. – 380 с.

261. Черних С. А. Забруднення продуктів харчування і продовольчої сировини пестицидами / С. А. Черних, С. В. Ткаченко // Хранение и перераб. зерна. – 2007. – № 4. – С. 31–35.

262. Чоботько Г. М. Особливості радіоактивного забруднення лісових екосистем Українського полісся та прогностичне моделювання міграції ^{137}Cs / Г. М. Чоботько, Л. А. Райчук, В. П. Ландін, Ю. М. Пісковий // Агроєкологічний журнал. – 2011. – №1. – С. 37-42.

263. Чміль В.Д. Накоплені запаси непридатних пестицидів в Україні: тактика утилізації / В. Д. Чміль // проблеми токсикології. – 2005. – № 2. – С. 17-24.

264. Шамшурин А. А. Физикохимические свойства пестицидов: Справочник / А. А. Шамшурин, М. З. Кример. – М. : “Химия”, 1976. – Изд. 21е., доп. – 252 с.

265. Якість ґрунту. Визначення хлорорганічних пестицидів та поліхлорбіфенілів. Газово-хроматографічний метод з детектуванням захопленням електронів: ДСТУ ISO 10382:2004. – [Чинний від 01.05.06]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 13 с.

266. 11th International HCN and Pesticides Forum. – Gabala, Republic of Azerbaijan, 2011. – 466 p.

267. Alexander M. Biodegradation of chemicals of environmental concern // Science. – 1981. – Vol. 211. – № 4478. – P. 132–138.

268. Attention – Obsolete Pesticides! The problem of obsolete pesticides management in Ukraine / Anna Golubovska-Onisimova, Olga Tsygulyova, Anna

Tsvetkova // MAMA-86 All-Ukrainian NGO, Valentyna Shchokina, MAMA-86-Nizhyn, WECF Munich/Utrecht, 2006. – 22 p.

269. Axelman J. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface / J. Axelman, F. Wania, D.°Broman // *Environmental Pollution*. – 1998. – Volume 102 (1). – P. 3–23.

270. Bai Y. Organochlorine Pesticide (HCH and DDT) Residues in Dietary Products from Shaanxi Province, People's Republic of China / Y. Bai, L. Zhou, J. Li // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2006. – № 76. – P. 422–428.

271. Balayan A. The condition of scientific developments and technical decisions on utilization and regeneration of pesticides unfit for purpose-oriented usage on the territory of Ukraine / A. Balayan, O. Gaydidey, A. Ransky // *5th International HCH and pesticides forum, 25-27 june 1998 : forum book*. – Bilbao, 1998. – P. 292-297.

272. Bell R. M. Plant uptake of organic pollutants in organic contaminants in the environment / R. M. Bell, R. A. Failey // *Elsevier Applied Science, US, New York*. – 1991. – P. 189 – 206.

273. Bell R. M. Higher Plant Accumulation of Organic Pollutants from Soils. Risk Reduction Engineering Laboratory. – Cincinnati, OH, 1992. – EPA/600/R-92/138.

274. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils with regard to soil properties and contamination aging / Klára Šmídová. – Brno, Czech Republic, 2013. – 92 p.

275. Bioremediation of alfa- and beta-hexachlorocyclohexane in soil slurry under different redox conditions / A. Bachmann, P. Walet, P. Wijnen [and oth.] // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1988. – № 54. – P. 143–149.

276. Bringmann J. Mediated electrochemical oxidation for total degradation of HCH and other pesticides / J. Bringmann, U. Galla, H. Schmieder // *5th*

International HCH and pesticides forum, 25 – 27 june 1998 : forum book. – Bilbao, 1998. – P. 179–184.

277. Canadian environmental quality guidelines. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: DDT, DDE, and DDD. – Winnipeg, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999.

278. Canadian environmental quality guidelines. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: DDT (total). – Winnipeg. Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999.

279. Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in the Coral Reef Skeleton of the Egyptian Red Sea Coast / A. El-Nemr, A. El-Sikaily, A. Khaled [and others] // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2004. – № 72. – P. 1195–1202.

280. Comis D. Green remediation: Using plants to clean the soil // J. Soil and Water Conserv. – 1996. – №3. – P. 184–187.

281. Crosby D.C. Atmospheric reactions of pesticides // Pest. Chem. Human welfare and environ. – 1982.-Vol. 3, - P. 327-332.

282. Gao J. Uptake and Phytotransformation of o,p'-DDT and p,p'-DDT by Axenically Cultivated Aquatic Plants / J. Gao, A. W. Garrison, C. Hoehamer // J. Agric. Food Chem. – 2000. – № 48 (12). – P. 6121-6127.

283. Galiulin R.V. The theoretical basis of microbiological transformation and degradation of pesticides in soil / R. V. Galiulin, V. N. Bashkin, R. A. Galiulina, P. Birch // Land Contamination Reclamation. – 2001. – Vol. 9. – №4. – P. 367-376.

284. Green S. Phytoremediation field studies database for chlorinated solvents, pesticides, explosives, and metals / S. Green, A. Hoffnagle. – Washington, 2004. – 163 p.

285. Cunningham S. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants / S. Cunningham, T. Anderson, A. Schwab //Advances in Agronomy. – 1996. – Vol. 56. – P. 55-114.

286. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, Persistence, and Risks / Vladimir Turusov, Valery Rakitsky and Lorenzo Tomatis // *Environmental Health Perspectives*. – Vol. 110, No. 2, Feb., 2002. – P. 125-128.

287. DDT and associated compounds // IARC Monogr. Eval. Carcinogen. Risks Hum.: Occup. Expos. Insect Appl. Some Pesticides: Views and Expert Opin. IARC Work Group Eval. Carcinogen. Risks Hum., Lyon. 16-23 oct., 1990. Lyon. – 1991. – Vol. 53. – P. 179-249.

288. Domsch K. H. Principles of pesticide-microbe interactions in soil // *Soil Biol. and Conserv. Biosphere*. – 1984. – Vol. 1. – P. 179-184.

289. Doong R.-A. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction / Ruey-An Doong, Pei-Lin Liao // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – Vol. 918. – P. 177-188.

290. Drozda V. The problem of obsolete pesticides disposal in Ukraine. Solution, ecology and economy // *Abstracts of 6-th International HCH and pesticides forum, Poznan, Poland*. – 2001. – P. 143-147.

291. Dushenkov S., Kapulnik Y., Blaylock M., Sorochinsky B., Raskin I., Ensley B. Phytoremediation: A Novel Approach to an Old Problem. // *Global environmental Biotechnology*. – 1997. – P. 563-572.

292. *Environment Forensics for Persistent Organic Pollutants* / Gwen O'Sullivan, Court Sandau. – Oxford, United Kingdom : Elsevier, 2013. – 424 p.

293. *Environmental Chemistry in Society, Second Edition* / James M. Beard. – Boca Raton : CRC Press, 2013. – 409 p.

294. Fitoremediacja – alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska / Marecik R., Króliczak P., Cyplik P. // *Biotechnologia*, № 3 (74), 2006. s. 88-97.

295. Fitoremediacja jako biologiczna metoda oczyszczania środowiska / Posmyk K., Urbaniak M. – *Aura* 7, 2014.

296. Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska. Phytoremediation – the underestimated potential of plants in cleaning up the environment / A. Grobelak, M. Kacprzak, K. Fijałkowski // *Journal of Ecology and Health*. – Vol. 14, Nr 6 (84), 2010. – s. 276-280.

297. Fitoremediacja – nowa, obiecująca metoda stosowana w ochronie środowiska / Kondzielski I., Buczkowski R. // *Ekologia i Technika* 1999 nr 3, s. 79-83.

298. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). Guidelines on Disposal of Bulk Quantities of Pesticides in Developing Countries FAO, Rome, Italy, 2001. – 43 p.

299. Freed V. H. Disposal and management of pesticide waste and containers / V. H. Freed // *The Safe Disposal of hazardous waste: The special needs and problems of developing countries: World Bank Technical Paper №93*. – Washington: The World Bank, 1989. – №93. – P. 589–605.

300. Hanberg A. Toxicology of environmentally persistent chlorinated organic compounds / A. Hanberg // *Pure and Appl. Chem.* – 1996. – Vol. 68, № 9. – P. 1791-1799.

301. Interdyscyplinarne Influence of nutrient amendments on the phytoextraction of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene by cucurbits / J. C. White, Z. D. Parrish, M. Isleyen, M. P. Gent, W. Iannucci-Berger, B. D. Eitzer, M. I. Mattina // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2005. – Vol. 24, No. 4. – P. 987–994.

302. Ivankiv M. Ya. The contents organochlorine pesticides in soils near its their warehouse / M.Ya. Ivankiv, S.O. Vovk // *Srodowiskowe zagrozenia zdrowia ludzi i zwierzat: Konferencyia naukowa dedykowana pamieci Pana prof. dr hab. Alojzego Ramisza / Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 18 listopada 2011. – Szczecin, 2011. – P. 20–22.*

303. Ivankiv M. Ya. Accumulation of organochlorine pesticides in vegetation around of places of their storage / M. Ya. Ivankiv, S. O. Vovk // *Folia Pomeranae*

Universitatis Technologiae Stetinensis, Agricultura, Alimentaria, Piscaria, et Zootechnica. – Szczecinie, 2014, 315 (32). – P. 15-20.

304. Kacprzak M. Fitoremediacja gleb skażonych metalami ciężkimi. Częstochowa, Politechnika Częstochowska, 2013. – P. 182.

305. Klisenko M. A., Davidyuk E. I., Demchenko V. F. Detoxication of some organochlorine compounds in agroekocenoses and level of their effect on the rural population Health, Safety and Ergonomic Aspects in Use of Chemicals in Agriculture and Forestry. Edited by Y. Kundiev. – Kiev, 1994. – P. 225-227.

306. Kolwzan B. Bioremediacja gleb skazonych produktami naftowymi wraz z ocean ekotoksykologiczna / B. Kolwzan. – Wroclaw : OWPW, 2005. – 212 c.

307. Lokhanska V. Development of Pilot Project “Management and Destruction of Obsolete Pesticides in Pilot Oblasts in Ukraine (Cherkassy and L’viv Oblast)”. – Environmentally Sound Management (ESM) practices on Cleaning Up Obsolete Stockpiles of Pesticides for Central European and EECCA Countries. – 8th International HCH and Pesticides Forum, 26-28 May 2005. – Sofia, Bulgaria. – P. 241.

308. Martin M. L. Effect of mixtures of pesticides used in the direct seeding technique on nontarget plant seeds / M. L. Martin, A. E. Ronco // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2006. – № 77. – P. 228–236.

309. McIntyre T., Lewis G. M. The advancement of phytoremediation as an innovative environmental technology for stabilization, remediation, or restoration of contaminated sites in Canada : a discussion paper // Journal of Soil Contamination. – 1997. – № 6. – P. 227-241.

310. Mitra J. Effects of DDT on the growth of crop plants / J. Mitra, K. Raghu // Environmental Pollution. – 1989. – № 61. – P. 157-170.

311. Moklyachuk L. Preliminary assessment potential for phytoremediation in Ukraine // Phytotechnologies to promote sustainable land use and improve food safety: 1st Scientific Workshop COST Action 859. – 14-16 June, 2005. – Pisa, Italy. – P.180-181.

312. Moklyachuk L., Patyka V. Determination of soil contaminated with organochlorine pesticides /in the Forum book of the 7th International HCH and pesticides Forum. – Kyiv, Gopak, 2005. – P. 165-166.

313. Moklyachuk L., Andrienko G., Gorodiska I., Slobodenyuk O. Field research of sites polluted with pesticides //Phytotechnologies lessons from pilot and field scale: WG4 meeting of COST Action 859, 27 – 29 April, 2006. – Sintra, Portugal. – P. 16.

314. Moklyachuk L., Andrienko G., Slobodenyuk O., Petryshyna V. Using plants for biotesting of soil polluted with pesticides //Fate of pollutants in the plant/rhizosphere system: Fundamental aspects and their significance for field applications – Prospects and research needs: Scientific Workshop COST Action 859, 30 May – 1 June, 2007. – Vilnius, Lithuania. – p.129.

315. Moklyachuk L., Slobodenyuk O., Petryshyna V. The problem of the locally polluted sites in a context of a sustainable development of agroecosystems //Application of the phytotechnologies for cleanup of industrial, agricultural and wasterwater contamination: NATO advanced research workshop, 4–7 June, 2007. – Kamenetz-Podilsky, Ukraine, 2007. –16 p.

316. Moklyachuk L., Slobodenyuk O., Petryshyna V., Nedashkivska O. The ecotoxicological estimation of the sites polluted with obsolete pesticides // Obsolete pesticides in Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Region: Start of clean up : 20-22 September 2007. – Chisinau, Republic of Moldova, 2007. – 76 p.

317. Moklyachuk L. Phytoremediation or soil polluted with obsolete pesticides in Ukraine / L. Moklyachuk, I. Gorodiska, O. Slobodenyuk [et al.] //Aplication of Phytotechnologies for Cleanup of Industrial, Agricultural, and Wastewater contamination, NATO Science for Peace and Security Series / Ed. P. Kulakow, V. Pidlisnyuk. – Springer, 2009. – P. 113-124.

318. Moklyachuk L., Patyka V. Determination of soil contaminated with organochlorine pesticides /in the Forum book of the 7th International HCH and pesticides Forum.– Kyiv, Gopak, 2005.– P.165-166.

319. Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym / praca zbiorowa pod red. J. Namieśnika, W. Chrzanowskiego, P. Szpinek // Wydawca: Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), Wydział Chemiczny PG. – Gdańsk, 2003.

320. Nzungu V. Sequestration, Phytoreduction, and Phytooxidation of Halogenated Organic Chemicals by Aquatic and Terrestrial Plants / V. Nzungu, P. Jeffers // International Journal of Phytoremediation. – 2001. – V. 3, № 1. – P. 13–40.

321. Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Fish and Fish Products Consumed by the Population of the Republic of Belarus / E. N. Barkatina, I. A. Zastenskaya, O. V. Shulyakovskaya [and others] // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2006. – № 76. – P. 349–355.

322. Orris P., Chary L., Perry K., Astury J. Persistent organic pollutants (POPs) and human health. – Washington:WFPHA, 2000. – 38 p.

323. Reductive dechlorination of HCH isomers in soil under anaerobic conditions / P. J. M. Middeldorp, W. Doesburg, G. Schraa [and oth.] // Biodegradation. – 2005. – № 16. – P. 283-290.

324. Persistent Organic Pollutants: A Legacy of Environmental Harm and Threats to Health / Steve Gorman and Ellen Tynan. – Washington : World Bank «Environment Department», 2002. – 4 p.

325. Pesticides – Toxic Aspects / Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski. – Croatia: InTech, 2014. – 238 p.

326. Phytodegradation of p,p'-DDT and the Enantiomers of o,p'-DDT / A. W. Garrison, V. A. Nzungu, J. K. Avants // Environ. Sci. Technol. – 2000. – № 34 (9). – P. 1663–1670.

327. Photodegradation of pesticides in float system effluent from tobacco plantation / R. de C. de S. Schneider, B. V. Trolli, M. da S. Mazuim et al. // *Latin American Applied Research*. – 2009. – Vol. 9. – P. 367–373.

328. Phytotechnologies in practice – biomass production, agricultural methods, legacy, legal and economic aspects: book of abstracts of Scientific Workshop COST Action 859 [“Use of vegetation covers for management of sites contaminated with obsolete pesticides”], (Verneuil-en-Halatte, France, 14–17 October 2008) / COST Action 859. – Verneuil-en-Halatte, 2008. – 134 p.

329. Phytoremediation rhizoremediation / Martina Mackova, David N. Dowling, Thomas Macek / *Focus on biotechnology, Volume 9A*. – Netherlands, Dordrecht : Springer, 2006.

330. Pidlisnyuk V. V. and Stefanovska T. R. “Obsolete and Unused Pesticides in Ukraine: State of the Art”, *Defence of the Life action*. – 2004. – N 6. - pp. 35-39.

331. Prasad M. N. V. Trees, industrial crops, grass and legume based phytotechnologies to promote sustainable land use / M. N. V. Prasad // *Phytotechnologies to promote sustainable land use and improve food safety: 1st Scientific Workshop COST Action 859*. – 2005. – Pisa, Italy. – P.177-178.

332. Rock S. Field Evaluations of Phytotechnologies. *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants* / S. Rock. – Washington: Wiley and Sons, Inc., 2003. – 185 p.

333. Sandermann H. Jr. Plant metabolism of xenobiotics / H. Jr. Sandermann // *Trends in Biochemical Sciences*. – 1992. – V.17. – P. 82–84.

334. Schnoor J. L. *Phytoremediation. Technology evaluation report, TE-98-01*. – Iowa, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1997. – 37 p.

335. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere: technical report / S. Unsworth, M. Wauchope, D. Klein [and others] // *Pure and Applied Chemistry* – 1999. – Vol. 71 (7). – p. 1359–1383.

336. Siwek M. Biologiczne sposoby oczyszczania środowiska –fitoremediacja. – Phytoremediation as a biological method of cleaning up the environment. Wiadomości Botaniczne. – Kraków: Polish Academy of Sciences. – Vol. 52 (1/2), 2008. – S. 23-28.

337. Shea P. J. Detoxification of herbicide residues in soil / P. J. Shea // Weed Science. – 1985. – № 2. – P. 33–41.

338. Studies on the characteristics of the isomers of hexachlorocyclohexane (HCH) by thermogravimetry / J. S. Venugopal, B. V. Hirannaiah, S. K. Majumder // Journal of thermal analysis and calorimetry. – Kluwer Academic Publishers. – Volume 18, Issue 1, 1980. – p. 15-19.

339. Steverson E.M. // Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P., Roberts T. Wiley, New York, 1998. – P. 85-103.

340. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. – Stockholm, Sweden. – 2001. – 179 p.

341. Towards the establishment of an Obsolete POPs/Pesticides Stockpile Fund for Central and Eastern European Countries and New Independent States // Editors: E. Elbestawy, L. Moklyachuk, V. Pidlisnyuk, N. Schulz, T. Stefanovska, J. Vijgen, “Gopak”, 2005 – 223 p.

342. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane / U. S. Department of health and human services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, Georgia. – 2005. –342 p.

343. Verma A. Bioavailability of soil-bound residues of DDT and HCH to certain plants / A. Verma, M. K. K. Pillai // Soil Biology and Biochemistry. – 1991. – № 33(4). – P. 347-352.

344. Viroj Wiwanitkit Malaria research in Southeast Asia. – New York : Nova Science Publishers, Inc. 2007. – 178 p.

345. Voets J. Soil microbiological and biochemical effects of long term atrasine application / J. Voets, P. Meerschman, W. Kerstraete // *Soil Biol. Biochem.* –1974. – Vol. 4. – P. 42–47.

346. Volkering F. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation / F. Volkering, A. M. Breure, W. H. Rulkens // *Biodegradation.* – 1998. – № 8. – P. 401–417.

347. WHO-UNEP Sound management of pesticides and diagnosis and treatment of pesticide poisoning: a resource tool. World Health Organization, 2006.

348. Walker K., Vallero D., Lewsi R. Factors influencing the distribution of Lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. // *Environ. Sci. and Techn.* – 1999. – 33, N 24. – P. 4373-78.

349. Wim H. Rulkens. Perspectives of phytoremediation for soil contaminated with pesticides // *Abstracts of 6-th International HCH and pesticides forum, Poznan.* – Poland, 2001. – P. 191-195.

350. White J. Phytoremediation of weathered p,p-DDE residues in soil // *Int. J. Phytoremediat.* – 2000. – Vol. 2. – P. 133-144.

351. Włóka D. Badanie kinetyki procesu biodegradacji wybranych zanieczyszczeń organicznych w glebie / Dariusz Włóka, Małgorzata Kacprzak, Agnieszka Placek // *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. – Wrocław, 2015. – P. 468-480.

ДОДАТКИ

Додаток А.

Рисунки й таблиці до розділу 2

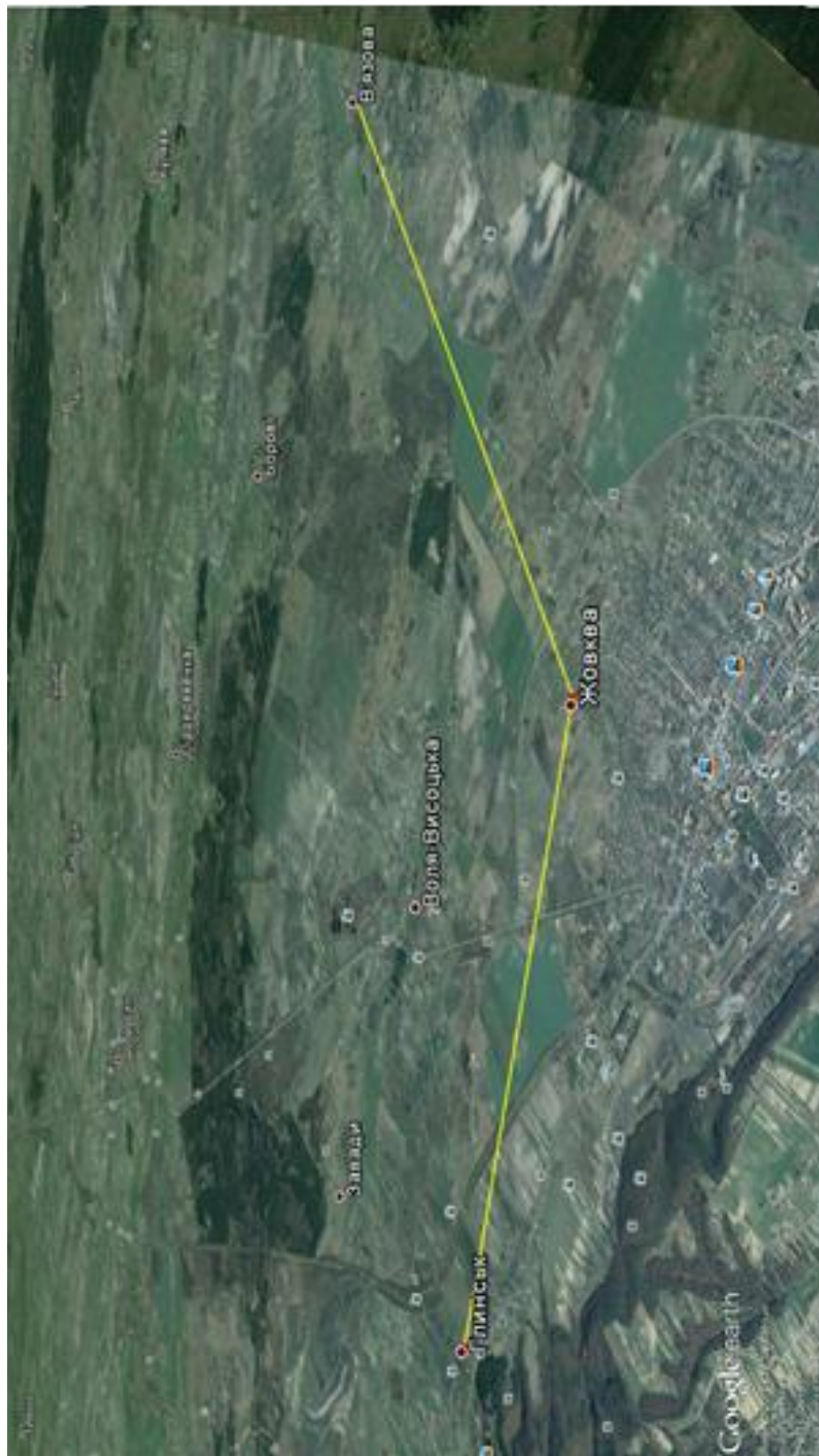


Рис. А.1. Місце розташування складів у селах Глинськ та селах Вязова Жовківського р-ну Львівської області

Табл. А. 1 – Фізичні властивості темно-сірого опідзоленого
грунту (середнє за 2010-2011 рр.)

Глибина відбору зразка, см	Маса ґрунту, г/см ³		Максимальна гігроскопічність
	об'ємна	питома	
0-20	1,28	2,42	4,4
20-40	1,39	2,48	3,9
40-60	1,48	2,54	3,4
60-80	1,51	2,57	3,1
80-100	1,63	2,65	2,9

Табл. А. 2 – Середньорічна та середньомісячна температура повітря, °С

Місяць	Середні багаторічні дані	2010 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних	2011 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних	2012 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних
Січень	-3,8	-7,8	-4,0	3,3	7,1	-0,6	3,2
Лютий	-2,3	-4,6	-2,3	-0,7	1,6	2,4	4,7
Березень	1,4	-0,2	-1,6	6,8	5,4	4,2	2,8
Квітень	8,1	9,7	1,6	10,1	2,0	10,1	2,0
Травень	14,0	14,4	0,4	16,8	2,8	13,9	-0,1
Червень	16,9	17,5	0,6	19,7	2,8	18,5	1,6
Липень	18,6	20,5	1,9	20,3	1,7	18,7	0,1
Серпень	17,8	17,8	-	20,3	2,5	19,1	1,3
Вересень	13,4	15,0	1,6	13,0	-0,4	13,3	0,1
Жовтень	8,4	9,8	1,4	8,9	0,5	10,0	1,6
Листопад	2,7	5,5	2,8	0,8	-1,9	4,5	0,8
Грудень	-1,8	2,4	4,2	-1,5	0,3	0,6	-1,2
За рік	7,8	8,3	0,5	9,8	2,0	9,6	1,5

Табл. А. 3 – Середньорічна та середньомісячна сума опадів, мм

Місяць	Середні багаторічні дані	2010 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних	2011 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних	2012 р.	Відхилення від середніх багаторічних даних
Січень	27,1	20,3	-6,8	65,3	38,2	27,1	-
Лютий	30,5	30,0	3,5	56,9	26,4	12,1	-18,4
Березень	31,5	72,7	41,2	51,4	19,9	36,7	5,2
Квітень	41,6	50,2	8,6	17,6	-24,0	87,9	46,3
Травень	69,2	92,1	22,9	84,4	15,2	102,0	32,8
Червень	83,6	54,9	-28,7	68,7	-14,9	51,3	-32,3
Липень	88,3	141,6	52,7	106,0	17,7	152,6	67,3
Серпень	71,8	228,7	156,9	53,3	-18,5	82,7	10,9
Вересень	58,4	44,8	-13,9	69,8	11,4	120,2	61,8
Жовтень	37,4	32,6	-4,8	35,4	-2,0	25,6	-11,8
Листопад	39,2	39,6	0,4	52,3	13,1	22,3	-16,9
Грудень	33,5	11,1	-22,4	19,7	-13,8	37,7	4,2
За рік	612,1	822	209,9	687	74,9	758,2	149,1

Додаток Б.

Рисунки до розділу 4



Рис. Б. 1 – Рудеральні фітоценози навколо недіючого складу отрутохімікатів у с. В'язова



Рис. Б. 2 – Рудеральні фітоценози навколо недіючого складу отрутохімікатів у с. Глинсько

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Глинської
сільської ради
Жовківського району
Львівської області



Тенета О. Я.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Ректор Львівського національного
аграрного університету,
академік НААН України,
доктор біологічних наук, професор



Снітинський В. В.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи

Іванків Мар'яна Ярославівна


«Особливості міграції та акумуляції хлороганічних пестицидів в системі
“грунт-рослина” в умовах Західного Лісостепу України» у фермерському
господарстві «Щекотин», що знаходиться за адресою:
с. Глинськ, Жовківського району, Львівської області.

Ми, що нижче підписалися, голова Глинської сільської ради Тенета О. Я., секретар Кісіль О.В., голова ФГ «Щекотин» Завада С.І. ,склали даний акт про те, що в фермерському господарстві «Щекотин» за результатами дисертаційних досліджень Іванків М.Я., запроваджено використання комплексу агротехнічних заходів, що включає раціональне використання органо-мінеральної системи удобрення в поєднанні з вапнуванням, який спричинює прискорення розпаду залишків пестицидів та зменшення їх кількості в агробіогеоценозах.

Підписи:


_____ Тенета О.Я.


_____ Кісіль О.В.


_____ Завада С.І.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Ректор Львівського національного
аграрного університету,

д.б.н., професор,
академік НААНУ

 **Снітинський В.В.**

2015 року

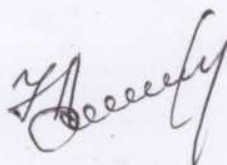


АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Іванків Мар'яни Ярославівни
“ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ ТА АКУМУЛЯЦІЇ
ХЛОРООРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У СИСТЕМІ “ГРУНТ-РОСЛИНА”
В УМОВАХ ЗАХІДНОГО ЛІСОСТЕПУ УКРАЇНИ”

Відповідно до ухвали кафедри екології і біології та кафедри землеробства і тваринництва у навчальний процес для студентів факультету агротехнологій і екології Львівського національного аграрного університету впроваджені результати дисертаційної роботи “Особливості міграції та акумуляції хлороорганічних пестицидів у системі “грунт-рослина” в умовах Західного Лісостепу України” здобувача наукового ступеня кандидата сільськогосподарських наук зі спеціальності 03.00.16 – екологія Іванків Мар'яни Ярославівни використано вказаними кафедрами у читанні лекцій і проведенні практичних занять у дисциплінах: «Агроекологія», «Екотоксикологія», «Кормовиробництво», «Моніторинг стану навколишнього середовища».

Завідувач
кафедри землеробства і тваринництва



Шувар І.А.

В.о. завідувача
кафедри екології та біології



Хірівський П.Р.