

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВЕТЕРИНАРНОЇ  
МЕДИЦИНИ ТА БІОТЕХНОЛОГІЙ ІМ.С.З.ГЖИЦЬКОГО  
ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЙ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ**

Кафедра екології та захисту довкілля

Допускається до захисту

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2025 р.

Зав. кафедри \_\_\_\_\_

(підпис)

к.б.н., доцент П.Р.Хірівський

наук. ступ., вч. зв. (ініціали та прізвище)

***КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА***

магістр

(освітній-ступінь)

**НА ТЕМУ: „Екотоксичний вплив Pb, Cd, Cu і Zn на  
систему "ґрунт - рослина" та заходи  
його оптимізації”**

Виконав студент групи Еко 53

Спеціальності 101 «Екологія»

**Шило Ігор Олегович**

Керівник П.Р.Хірівський

Консультант Л.М.Гордійчук

Дубляни 2025 року

**Міністерство освіти і науки України**  
**Львівський національний університет природокористування**

Факультет агротехнологій та екології  
 Кафедра екології  
 Освітньо-кваліфікаційний рівень «магістр»  
 Спеціальності 101«Екологія»

“ЗАТВЕРДЖУЮ”  
 Завідувач кафедри \_\_\_\_\_  
 к.б.н., доцент П.Р.Хірівський  
 " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2024р.

## ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу студента  
 Шило Ігор Олегович

1.Тема роботи: „ Екотоксичний вплив Pb, Cd, Cu і Zn на систему "грунт - рослина" та заходи його оптимізації”

Керівник кваліфікаційної роботи Хірівський Петро Романович, кандидат біологічних наук, доцент

Затверджені наказом по університету від “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2025р.№ \_\_\_\_\_

2. Строк подання студентом дипломної роботи 10 грудня 2025 року

3.Вихідні дані для дипломної роботи

Літературні джерела по дипломній роботі,

Еколого-географічна характеристика району досліджень

Характеристика канцерогенних токсикантів

Лабораторне устаткування

4.Зміст дипломної роботи (перелік питань, які необхідно розробити

ВСТУП

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Міграція важких металів за ґрунтовим профілем

1.2. Фітотоксичність

1.3. Біокумуляція важких металів у системі "грунт-рослина"

1.4. Важкі метали та ферментативна активність ґрунту

2.УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Умови та методика проведення вегетаційних досліджень

2.2 Умови та методика проведення польових досліджень

3. ЕКОТОКСИЧНИЙ ВПЛИВ Pb, Cd, Zn, Cu НА СИСТЕМУ "ГРУНТ - РОСЛИНА"

3.1. Баланс важких металів ( Pb, Cd, Zn, Cu ) в системі "грунт - рослина"

3.2 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu за профілем дерново-середньо-підзолистого супіщаного ґрунту та чорнозему типового мало гумусного

3.3 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu у системі "грунт-рослина" в умовах імпактного забруднення

3.4. Екотоксична оцінка впливу Cd, Pb, Zn, Cu в системі "грунт-рослина"

3.5. Вплив Pb, Cd, Zn, Cu на фітопродуктивність пшениці ярої при імпакті забрудненні.

#### 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Заходи по попередженню травматизму

4.2. Стан гігієни праці та виробничої санітарії

4.3. Протипожежна безпека

#### ВИСНОВКИ

#### ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

5. Перелік графічного матеріалу (подається конкретний перерахунок аркушів з вказуванням їх кількості) Схеми, рисунки, світлини

6. Консультанти з розділів:

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта                   | Підпис, дата   |                  |
|--------|-------------------------------------------------------------|----------------|------------------|
|        |                                                             | завдання видав | завдання прийняв |
| 1,2,3  | Хірівський П.Р. доцент кафедри екології та захисту довкілля |                |                  |
| 4      | Гордійчук Л.М. доцент кафедри інженерної механіки           |                |                  |

7. Дата видачі завдання 10 вересня 2024 р.

#### Календарний план

| №п/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи                                                                                               | Строк виконання етапів проекту | Примітка |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| 1    | Написання Вступу та розділу 1. Огляд літератури                                                                                   | 10.09.24-29.11.24              |          |
| 2    | Написання розділів 2 Умови та методика проведення досліджень та 3. Екотоксичний вплив Pb, Cd, Zn, Cu на систему "грунт - рослина" | 10.12.24-20.03.25              |          |
| 5    | Написання розділу 4. Охорона праці, формування висновків та списку наукової літератури                                            | 20.03.25-01.11.25              |          |

Студент Шило І.О.  
(підпис)

Керівник кваліфікаційної роботи Хірівський П.Р.  
(підпис)

**УДК 63.95:631.445.2/4+633**

„Екотоксичний вплив Pb, Cd, Cu і Zn на систему "грунт - рослина" та заходи його оптимізації”, Кваліфікаційна робота магістра. Кафедра екології та захисту довкілля. – Дубляни, Львівський НУВМіБім.С.З.Гжицького, 2025.

92 с. текстової частини, 5 рис., 14 табл, 36 літ. джер.

Екотоксикологічні аспекти поведінки важких металів в ґрунті, перехід вказаних полютантів в продукцію рослинництва – важливе питання при виробництві екологічно чистої продукції рослинництва.

Основним завданням дипломної роботи було дослідження міграційних процесів важких металів в ґрунтах різних типів, умов переходу їх в рослинницьку продукцію, вивчення їх фітотоксичності.

Виявлено закономірності поведінки важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) у системі " Ґрунт-рослина" в умовах Полісся та Лісостепу при імпакті забрудненні. Встановлено ряд фітотоксичності важких металів у ґрунті:  $Cd > Cu > Zn > Pb$ , та наступні коефіцієнти переходу важких металів до загальної фітомаси пшениці ярої при різних рівнях забруднення ґрунту: Cd 0,57 - 0,68; Cu 0,52 - 0,57; Zn 0,28 - 0,29; Pb 0,15 - 0,23 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та Cd 0,54 - 0,66; Cu 0,45 - 0,51; Zn 0,26 - 0,3; Pb 0,15 - 0,16 на чорноземі типовому малогумусному. Ряд інтенсивності поглинання металів ярою пшеницею має такий вигляд:  $Cd > Cu > Zn > Pb$ .

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                                                                                            | 6  |
| 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....                                                                                                              | 9  |
| 1.1 Міграція важких металів за ґрунтовим профілем.....                                                                                | 9  |
| 1.2. Фітотоксичність.....                                                                                                             | 14 |
| 1.3. Біокумуляція важких металів у системі "ґрунт-рослина".....                                                                       | 15 |
| 1.4 Важкі метали та ферментативна активність ґрунту.....                                                                              | 26 |
| 2. УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....                                                                                       | 33 |
| 2.1 Умови та методика проведення вегетаційних досліджень.....                                                                         | 33 |
| 2.2 Умови та методика проведення польових досліджень.....                                                                             | 34 |
| 3. ЕКОТОКСИЧНИЙ ВПЛИВ Pb, Cd, Zn, Cu НА СИСТЕМУ "ГРУНТ - РОСЛИНА".....                                                                | 38 |
| 3.1. Баланс важких металів ( Pb, Cd, Zn, Cu ) в системі "ґрунт - рослина".....                                                        | 38 |
| 3.2 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu за профілем дерново-середньо-<br>підзолистого супіщаного ґрунту та чорнозему типового мало гумусного..... | 43 |
| 3.3 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu у системі "ґрунт-рослина" в умовах<br>імпактного забруднення.....                                         | 49 |
| 3.4. Екотоксична оцінка впливу Cd, Pb, Zn, Cu в системі "ґрунт-рослина"...                                                            | 57 |
| 3.5. Вплив Pb, Cd, Zn, Cu на фітопродуктивність пшениці ярої при<br>імпактному забрудненні.....                                       | 66 |
| 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....                                                                                                                 | 83 |
| 4.1. Заходи по попередженню травматизму.....                                                                                          | 83 |
| 4.2. Стан гігієни праці та виробничої санітарії.....                                                                                  | 85 |
| 4.3. Протипожежна безпека.....                                                                                                        | 85 |
| ВИСНОВКИ.....                                                                                                                         | 87 |
| ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                                                                         | 89 |

## ВСТУП

**Актуальність дослідження.** Антропогенне забруднення агроценозів, спричинене функціонуванням промислових, аграрних, транспортних та інших технологічних систем, є однією з найбільш гострих екологічних проблем сучасності. Зважаючи на високий рівень техногенного навантаження на агроландшафти, актуальним є прогнозування як безпосередніх, так і віддалених наслідків хімічного забруднення, зокрема важкими металами (ВМ), для функціонування системи «ґрунт–рослина». Ефективне вирішення цієї проблеми можливе лише за умови глибокого аналізу поведінки важких металів в агроєкосистемах за умов різного ступеня імпактного (від англ. *impact* — вплив) забруднення.

**Мета та завдання дослідження** полягає у проведенні екотоксикологічної оцінки забруднення системи «ґрунт–рослина» важкими металами (Cd, Pb, Cu, Zn) в умовах Полісся та Лісостепу України.

Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові завдання:

- дослідити вплив важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) на біологічну продуктивність та здатність до їх накопичення ярим сортом пшениці;
- проаналізувати вертикальну міграцію Cd, Pb, Cu, Zn у профілях дерново-середньопідзолистого ґрунту та типового малогумусного чорнозему;
- оцінити ефекти важких металів на ферментативну активність ґрунтового середовища.

**Об'єктом дослідження** є система «ґрунт–рослина» в агроценозах Полісся та Лісостепу України.

**Предметом дослідження** є оцінка екологічної небезпеки імпактного забруднення важкими металами (Cd, Pb, Cu, Zn) в системі «ґрунт–рослина».

**Наукова новизна.** У процесі дослідження виявлено закономірності поведінки важких металів у системі «грунт–рослина» за умов імпактного навантаження на агроєкосистеми Полісся та Лісостепу. Запропоновано балансовий підхід до аналізу імпактного забруднення, який створює підґрунтя для дослідження міграційних процесів полютантів у межах ґрунтово-рослинного комплексу. Встановлено особливості впливу Cd, Pb, Cu, Zn на фітопродуктивність ярого сорту пшениці. Визначено діапазон токсичних концентрацій зазначених металів у двох типах ґрунтів – дерново-середньопідзолистому та типовому малогумусному чорноземі. Розраховано коефіцієнти біологічного переходу металів до рослинної маси та встановлено їх послідовність за інтенсивністю надходження до пшениці залежно від рівня забруднення.

Забруднення агроєкосистем хімічними агентами внаслідок діяльності промислового, транспортного та сільськогосподарського секторів призводить до суттєвих порушень біогеохімічних циклів. Це втручання має системний характер і суперечить фундаментальним законам функціонування біологічних систем усіх рівнів організації — від клітинного до біосферного. Агроєкосистеми не становлять винятку в цьому процесі, оскільки порушення їхнього функціонування має як екологічні, так і соціальні наслідки, зокрема впливаючи на ланцюги трофічних взаємозв'язків, кінцевою ланкою яких є людина.

З огляду на це, екотоксикологічний моніторинг стає необхідним інструментом для об'єктивної оцінки якості довкілля та умов життя населення. Незважаючи на повільне впровадження принципів сталого розвитку в агросекторі України через економічні труднощі, впровадження екологічно орієнтованих підходів у сільському господарстві має бути пріоритетним напрямом.

Важкі метали є однією з найпоширеніших груп антропогенних забруднювачів як у природних, так і в аграрних екосистемах. Хоча деякі з них у мікро- або ультрамікроконцентраціях є життєво необхідними для організмів,

порушення еволюційно сформованих співвідношень металів у живих системах спричиняє значні токсичні ефекти. У зв'язку з цим нагальною є потреба у швидкому та достовірному отриманні аналітичної інформації щодо вмісту токсичних металів у ключових компонентах екосистем. При цьому оцінка токсичності не є самоціллю — вона має слугувати основою для розробки захисних заходів, орієнтованих як на захист здоров'я людей, так і на збереження екологічної рівноваги.

З метою запобігання негативним наслідкам впливу важких металів доцільним є використання методів математичного моделювання для аналізу їх поведінки в агроценозах.



## 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Міграційні процеси важких металів у ґрунтовому профілі

Міграція хімічних елементів у ґрунтовому середовищі зумовлюється низкою природних факторів, серед яких ключову роль відіграють діяльність живих організмів, переміщення повітряних мас, а також переміщення водних розчинів у вигляді поверхневого, річкового та підземного стоку. Усі ці процеси формують єдиний геохімічний потік, який спрямований від підвищених форм рельєфу до низин та морських басейнів [12, 15]. У контексті біогеохімічної міграції виділяють два основних напрямки переміщення елементів: біологічний – у межах системи "ґрунт–рослина", та фізичний – у межах біокосної складової ґрунту [6, 10]. Рух елементів у ґрунтовому профілі може мати як горизонтальний, так і вертикальний характер [17]. Залежно від типу вертикальної міграції, ґрунти поділяють на ті, що демонструють радіальний тип розподілу (наприклад, чорноземи), та ґрунти з елювіально-ілювіальним типом профільного переміщення елементів, як-от дерново-підзолисті ґрунти. Для останніх характерна чітка стратифікація хімічних елементів за профілем, що виявляється у вигляді зон з підвищеним або зниженим вмістом певних компонентів. Території, де спостерігається зниження інтенсивності вертикальної міграції елементів (наприклад, ілювіальний горизонт у підзолистих ґрунтах), прийнято називати геохімічними або сорбційними бар'єрами [14, 18].

Ґрунти з елювіально-ілювіальним типом вертикального розподілу хімічних елементів зазвичай демонструють виражене перерозподілення металів. Це проявляється у збідненні елювіального горизонту та збагаченні ілювіального або гумусного, що значною мірою залежить від вмісту гумусу та дрібнодисперсної фракції. У чорноземах, навпаки, характерний більш рівномірний профільний розподіл елементів. Водночас в окремих випадках фіксується підвищений вміст деяких металів у гумусовому (наприклад,

кобальту, можливо, цинку) та карбонатному горизонті (мідь, цинк, кобальт, нікель) [1, 4, 8].

Як зазначав В.А. Ковда, різна здатність елементів до міграції обумовлює нерівномірну швидкість їх переміщення, що в подальшому призводить до просторового розшарування хімічних речовин [21]. У зонах активного вивітрювання більш рухливі елементи інтенсивно виносяться, тоді як у регіонах, де формуються акумулятивні горизонти кори вивітрювання, саме ці елементи накопичуються у вищих концентраціях. Метали, поряд з іншими хімічними компонентами, не лише активно мігрують у межах геохімічного середовища, але й беруть участь у ґрунотворних процесах, впливаючи на формування структури ґрунту (табл. 1.1) [20]. Ковда також підкреслював, що ґрунти мають здатність до акумулювання, сорбції та фіксації значних обсягів мікроелементів, що дає підстави розглядати педосферу загалом і гумусний горизонт зокрема як своєрідний біогенний фільтр, який обмежує подальшу міграцію металів [20]. Основними факторами, що впливають на інтенсивність міграційних процесів, є кислотно-лужна реакція ґрунту, окисно-відновні умови, катіонна обмінна здатність, рівень насиченості основами та вміст органічної речовини [17].

Таблиця 1. -Участь мікроелементів у важливих ґрунтових процесах

| Процес                         | Ґрунтове утворення                                                                  | Мікроелементи                                        |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Малий біологічний кругообіг    | Рослинний опад свіжий і різних ступенів мінералізації (підстилка і степовий войлок) | +Mo, Zn, Cu, Co, B, I, Br -Se, Ni, Cl, Ba, Mn, Sr, V |
| Синтез гумусу                  | Гумусова оболонка                                                                   | +B, I, Mo, Cu, Co, Mn, Zn, Pl, Br, F                 |
| Глиноутворення синтез колоїдів | Ґрунтовий поглинаючий комплекс                                                      | +Mn, Fe, Cu, Co, V, Cr, Mo, Li, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn   |
|                                | Сорбція колоїдами                                                                   | +Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Mn, V, Cr, I, Br, B, Mo         |
| Опідзолення, осолодіння        | Елювіальний горизонт                                                                | -практично всі елементи                              |
| Ілювіювання                    | Ілювіальний горизонт, збагачений $Fe_2O_3$                                          | +Cu, Ni, Co, V, Cr, Zn, Mo, B                        |
|                                | Те ж збагачений карбонатами                                                         | +Sr, Ba, B і частково Cu, Mo                         |

|                       |                       |                                  |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Оглеєння              | Глеєвий горизонт      | +Mn, Co, Cu, V                   |
| Гідрогенна акумуляція | Північні лучні ґрунти | +Mn, Cu, Ni, V, Co, B,           |
|                       | Південні лучні ґрунти | +Ba, Sr, B                       |
|                       | Солончаки             | +B, I, F, Li, Rb, Cs, Zn, Cu, Co |
|                       | Тропічні латерити     | +Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu           |

Примітка: знак "+" означає поглинання мікроелементів ґрунтом, знак - означає виніс з ґрунту

Вплив органічних речовин на геохімічну мобільність металів і їхніх сполук є порівняно значущим з дією мінеральних компонентів, зокрема солей. Такий вплив зумовлений стабілізуючими властивостями гумусових речовин (та інших органічних сполук), які виявляють захисну дію на колоїдні системи та суспензії. Особливо вираженим є ефект гумусових кислот, зокрема фульвокислот, які утворюють розчинні комплекси з металами, такими як мідь, кобальт і нікель [30].

Розчини гумінових кислот у кислому та нейтральному середовищі, як правило, осаджують метали, зокрема мідь і цинк [20, 21]. Утворені малорозчинні осади можуть бути як продуктами хімічної взаємодії, так і результатом коагуляції чи адсорбції. Водночас у лужному середовищі формуються стабільні колоїдні системи гуматів лужних металів, тоді як багатозарядні метали (двох- і тривалентні) у таких умовах, навпаки, утворюють нерозчинні форми [20, 22, 25]. Серед органічних форм металів особливе значення мають хелати, які є ключовими агентами міграції металів у ґрунтово-геохімічних системах [20].

Хелатні (або "кліщеподібні") комплекси передбачають утворення стабільних зв'язків між центральним іоном і двома функціональними групами однієї органічної молекули [20, 21]. При цьому одна з груп утворює іонний зв'язок (наприклад,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), інша – координаційний (через донорно-акцепторну взаємодію:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $=\text{CO}$ ). У природному середовищі до лігандів належать оксикислоти, амінокислоти, поліфеноли, фульвокислоти, гумінові кислоти та інші органічні молекули, що мають просторово близько розташовані реакційні центри. Найчастіше іонами-

комплексоутворювачами виступають катіони перехідних металів з неповним d-підрівнем.

У разі спільної присутності кількох катіонів формуються найбільш стабільні комплекси, причому менш стійкі заміщуються більш стійкими при зміні умов середовища (наприклад, при переміщенні води у нижні горизонти ґрунту) [20, 21, 26]. Іони металів у складі хелатів перебувають у формі, що є недоступною для подальших хімічних або фізико-хімічних перетворень. Проте у сильнолужному середовищі такі комплекси можуть руйнуватись. Це явище спостерігається, зокрема, на контакті з карбонатними горизонтами чорноземів, що призводить до втрати важких металів, таких як Mn, Co, Cu, Ni, Zn [20, 23].

Крім комплексних сполук, значна кількість металів може мігрувати у вигляді самостійних колоїдних систем або бути пов'язаними з колоїдами через адсорбцію на поверхні мікел або у вигляді поглинутих катіонів [29]. Водна форма перенесення металів можлива навіть для малорухомих елементів, хоча ступінь такої міграції визначається як внутрішніми (фізико-хімічні властивості), так і зовнішніми (морфогенез ґрунтів, ландшафтні особливості) факторами. За В.А. Ковдою, для кожного елемента можна виділити характерну форму водної міграції: високорухомі елементи переміщуються у вигляді істинних розчинів, тоді як важкі метали – переважно у колоїдному стані або у формі механічних зависів [20, 21].

Хімічні умови ґрунтового середовища суттєво впливають на здатність до міграції або осадження продуктів вивітрювання. У кислому середовищі ( $\text{pH} \leq 5-6$ ) значно зростає мобільність більшості елементів. Саме в таких умовах активно утворюються фульвокислоти у гумусових горизонтах [20]. Гідроксиди металів осаджуються лише при підвищеній лужності, однак деякі метали (Zn, Cd, Mn, Co, Ni) можуть залишатися в розчині навіть при  $\text{pH} \approx 8$  [20]. За А.І. Перельманом, метали Sr, Be, Ca, Cr, Mn, Ni, Co мобільні в кислому середовищі, а As, Mo,  $\text{V}^{5+}$  – в лужному; натомість Li, Rb, Cs зберігають рухомість у широкому діапазоні  $\text{pH}$  [18]. Концентрація металів також суттєво

впливає на їх розчинність: при низьких концентраціях осадження майже не відбувається, навіть при зміні рН чи після введення додаткових реагентів.

Крім гумусу, до накопичення мікроелементів у різних формах (солі, хелати, адсорбовані комплекси) здатна колоїдно-криптокристалічна частина ґрунту, яка формує ґрунтово-поглинаючий комплекс [20]. Поглинання відбувається кількома шляхами: заміщення у кристалічній решітці (ізоморфізм), адсорбція на поверхні колоїдних частинок або утворення власних колоїдних мінералів. Найефективнішим є включення елементів до кристалічної структури, де концентрація може досягати 20–40 % від маси мінералу. Наприклад, у монтморилонітах Al може заміщуватись на  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ; у вермикулітах – на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  [19, 21]. За підвищених концентрацій можливе утворення колоїдних оксидів марганцю, рідше – міді та хрому.

Колоїдні частинки, взаємодіючи з металами, зумовлюють їхній підвищений вміст у мулистій фракції ґрунту. За даними Зиріна, коефіцієнти накопичення таких елементів, як Zn, Cu, Co, у мулистій фракції перевищують загальний вміст в інших фракціях у 3–4 рази [33]. У випадку більшості інших металів цей коефіцієнт становить 2–3. У багатьох типах ґрунтів до 60–80 % загального вмісту мікроелементів зосереджено в мулистій фракції. Часто високі концентрації спостерігаються також у дрібнопиловатій фракції, тоді як крупні частинки мають менший вміст металів. Така закономірність характерна для міді, нікелю, марганцю; менш чітко – для кобальту та молібдену [20].

Свинцева міграція у ґрунтовому профілі, зокрема при атмосферному надходженні, демонструє роль ґрунту як ефективного геохімічного бар'єра, який затримує як тверді, так і розчинні форми Pb через орґано-мінеральні, сорбційні та хемоседиментаційні процеси [23]. Під час проходження через рослинний покрив свинець здатен зв'язуватися з поверхнями рослин, а при подальшому транзиті через горизонти орґанічних решток, гумус і глибші горизонти змінюється форма його міграції – від справжніх і колоїдних розчинів до суспензій [32].

Мідь є одним з найменш мобільних металів у ґрунті, хоча її концентрація в ґрунтових розчинах лишається відносно високою у різних типах ґрунтів [26]. При рН 7–8 розчинність катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  значно знижується. Основною неорганічною розчинною формою є комплекс  $\text{CuCO}_3$ , розчинність якого слабо залежить від рН. Водночас до 80 % розчинної міді представлено у вигляді органічних хелатів [20, 21].

## **1.2. Міграційна поведінка важких металів у ґрунтах**

У ґрунтовому середовищі цинк переважно знаходиться у формі іону  $\text{Zn}^{2+}$ , хоча також можуть бути присутні й інші його іонні форми. Основним механізмом, що регулює рухливість цього металу, є утворення хелатних комплексів. У порівнянні з міддю, цинк має вищу розчинність у ґрунтовому розчині [25]. Важливу роль у сорбції цинку відіграють глинисті мінерали та органічна речовина, які здатні ефективно його фіксувати. У результаті цього, розчинність таких сполук, як  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , у ґрунтових умовах є нижчою, ніж у лабораторних системах. Сорбція цинку зменшується при зниженні рН нижче 7, що пояснюється конкуренцією з боку інших іонів, і, відповідно, призводить до підвищення його мобільності та інтенсивнішого вилуговування у кислих ґрунтах.

У випадку кадмію, основним процесом зв'язування є конкурентна адсорбція на глинистих мінералах. За умов рН понад 7,5 кадмій, адсорбований ґрунтом, переходить у важкорозчинну форму, що обмежує його міграцію. У таких умовах на рухливість кадмію впливає розчинність сполук  $\text{CdCO}_3$  та, можливо,  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ . Рівень рН є критичним фактором, що визначає мобільність кадмію у ґрунтових умовах: у кислих ґрунтах він проявляє вищу розчинність порівняно з лужними [24, 33].

На відміну від інших компонентів біосфери, ґрунт характеризується тривалим періодом утримання хімічних контамінантів, зокрема важких металів. Їх переміщення у вертикальному профілі відбувається повільно, переважно за рахунок низхідного потоку міграції. Період напіввиведення

важких металів із ґрунту становить: для цинку — 70–510 років, кадмію — 13–110 років, міді — 310–1500 років, свинцю — 740–5900 років [22].

Вплив металів на ґрунтоутворювальні процеси у випадку забруднення не є однозначним [7, 19]. З одного боку, здатність ґрунту до фіксації металів сприяє обмеженню їх біологічної доступності, що можна розглядати як позитивний екологічний фактор. З іншого боку, це призводить до тривалого накопичення забруднювачів, що уповільнює природні процеси самоочищення і негативно впливає на біологічні функції ґрунту як елемента біоосної системи [9, 18].

У зв'язку з потраплянням токсикантів до ґрунтової системи виникає потреба в оцінці їхнього впливу на основі показників вертикальної та горизонтальної міграції, а також швидкості вимивання з кореневмісного шару. Для цього застосовуються різноманітні методологічні підходи, що дозволяють кількісно визначити швидкість переміщення забруднювачів у ґрунтовому профілі.

Таким чином, аналіз наукових джерел свідчить про доцільність вивчення швидкості міграції важких металів як одного з ключових параметрів їх екотоксикологічної характеристики в умовах агроценозів. Створення математичної моделі, що описує швидкість вертикальної міграції металів у ґрунті, дозволяє не лише прогнозувати вміст контамінантів у різні часові періоди, а й оцінити потенційний час їхнього повного виведення з ґрунтового середовища.

### **1.3 Фітотоксична дія важких металів**

За умов інтенсивного забруднення агроєкосистем важкими металами особливого значення набуває аналіз фітопродуктивності, оскільки даний показник відображає зміни енергетичного балансу екосистеми. Ці зміни, у свою чергу, обумовлюють як кількісне зниження врожайності, так і погіршення якості сільськогосподарської продукції [6, 7, 9, 10, 16].

Фітотоксичність є одним із ключових індикаторів порушення фітопродуктивного процесу. Її рівень можна оцінювати за низкою фізіолого-

біохімічних показників, зокрема інтенсивністю дихання і фотосинтезу, динамікою накопичення фітомаси, швидкістю росту рослин тощо [2]. Вивчення механізмів фітотоксичності проводиться на різних рівнях біологічної організації – від клітинного до екосистемного [2].

Концепція екосистем як надсистем, що включають різноманітні трофічні рівні та абіотичні складові, дозволяє з'ясувати механізми токсичної дії хімічних агентів і простежити динаміку прояву негативних ефектів [10, 23, 82, 84, 85]. У межах екосистемного підходу доцільним є аналіз функціонування агроценозу через оцінку агродемопопуляцій, використовуючи фітометричні параметри — інтенсивність росту, накопичення біомаси тощо [13]. Такі показники характеризують кількісну динаміку фітопатогенезу.

Оскільки головною категорією екотоксикодинаміки є взаємозв'язок між токсичним ефектом та часом його прояву, відповідні дослідження необхідно реалізовувати в координатах "ефект–час" [13]. Характер токсичної дії змінюється залежно від типу забруднювача, його концентрації та властивостей рослинного організму [2, 25, 30].

Фітотоксичність важких металів визначається складною системою фізіолого-біохімічних порушень у рослинному організмі, що варіюються залежно від типу металу, його дози та генетичних особливостей рослини. У загальному розумінні, фітотоксичність передбачає зниження кількісних та якісних характеристик фітопродуктивності внаслідок акумуляції поллютантів у фітомасі [2, 25]. Водночас для повноцінного аналізу необхідно враховувати також концентрацію токсикантів у ґрунті, яка здатна спричинити порушення продукційних процесів.

Проблематика фітотоксичної дії важких металів в умовах агроекосистем недостатньо вивчена, що зумовлює актуальність досліджень у даному напрямі, зважаючи на широкий спектр вирощуваних культур і різноманітність джерел забруднення в агроландшафтах України [14, 15].



Елементи, які входять до складу рослин, умовно поділяються на дві категорії: структурні, що формують органічні сполуки (білки, ліпіди, вуглеводи), та функціональні — ті, що беруть участь у фізіологічних процесах, але не входять безпосередньо до складу структурних молекул. Функціональні елементи, часто виступаючи кофакторами ферментів, істотно впливають на клітинні мембрани, обмін речовин та інші життєво важливі процеси [25].

За концентрацією в рослинній тканині мінеральні елементи класифікують на макро-, мікро- та ультрамікроелементи. Макроелементи переважно виконують структурну функцію, тоді як мікроелементи входять до складу ферментів і біологічно активних сполук, регулюючи метаболізм у малих кількостях [23]. Дефіцит мікроелементів може викликати значні порушення метаболічних процесів, що, у свою чергу, призводить до зниження врожайності та якості продукції [21, 23, 25].

Ультрамікроелементи, зокрема важкі метали, здатні проявляти токсичну дію вже у надзвичайно малих дозах [2, 24]. Їх вплив на рослину може варіюватися від стимуляції росту до гальмування життєвих функцій. Подекуди позитивний ефект таких елементів пов'язаний не з їхньою біологічною необхідністю, а зі стимулюючою дією інтоксикації у мікродозах [25].

Важкі метали розглядаються як протоплазматичні отрути, токсичність яких збільшується із зростанням атомної маси [25, 30]. Найбільш токсичними є ті елементи, які викликають негативні ефекти при концентраціях менше 1 мг/л ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Be}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Помірно токсичними вважаються речовини, що інгібують життєдіяльність у межах концентрацій 1–100 мг/л, зокрема арсенати, бор, бромати, хлорати, манганати, молібдати, селенати, а також Cd, Cr, Fe, Mn, Zn. До слаботоксичних належать елементи, що не спричиняють токсичного ефекту за концентрацій понад 1800 мг/л —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  [25, 22, 23].

Важкі метали в біологічних системах: вплив на ферментативну активність і фітотоксичність

Важкі метали характеризуються вираженою здатністю до комплексоутворення, а також до участі в окисно-відновних реакціях, що визначає їхню високу біологічну активність [21]. У малих концентраціях вони можуть відігравати позитивну роль у функціонуванні ферментативних систем рослин [23]. Оскільки ферменти функціонують при надзвичайно низьких концентраціях, навіть незначна кількість атомів металу у відповідному об'ємі живої тканини (наприклад, в одному мікроні кубічному) може впливати на метаболічні процеси. Така активність обумовлена лабільністю електронної оболонки металів та їх здатністю до утворення координаційних зв'язків, що й зумовлює їхню каталітичну активність у складі ферментів [21].

Метали, інтегровані у структуру активного центру ферменту, значно підсилюють його каталітичні властивості порівняно з вільними іонами. Це пояснює фізіологічну потребу організму у мікроелементах, які виконують функцію кофакторів ферментів [21, 24]. Проте ті ж властивості, що забезпечують позитивний вплив на метаболізм, можуть ставати причиною токсичних ефектів. Поверхня білкових молекул, включно з ферментами, має функціональні групи, здатні вступати у взаємодію з іонами металів, що може змінювати просторову структуру молекул і, як наслідок, змінювати характер ферментативних реакцій [23]. Такі зміни можуть блокувати ключові ферментативні системи, порушуючи обмін речовин і викликаючи токсичну дію [2, 16].

Станом на сьогодні встановлено, що для ряду ферментів наявність металу є критичною умовою їхньої активності [19]. Залежно від локалізації металу в структурі ферменту, розрізняють дві групи металовмісних ферментів: до першої належать ферменти, де метал входить до складу активного центру і бере безпосередню участь у реакції фермент-субстрат, або забезпечує фіксацію коферменту; такі ролі виконують залізо, мідь, цинк. Друга група — ферменти, в яких метал не взаємодіє безпосередньо із субстратом, проте забезпечує стабільність третинної структури білкової молекули [2, 3].

Токсичні ефекти важких металів є багатогранними. Такі елементи, як мідь і ртуть, у високих концентраціях здатні інгібувати ферментативну активність [2]. Утворені ними комплекси з органічними сполуками легко проникають крізь клітинні мембрани. Метали, включаючи ртуть, мідь, кадмій, свинець, срібло, пригнічують активність ферментів (наприклад, лужної фосфатази, каталази, оксидази, рибонуклеази) у рослинах [25].

Деякі метали (наприклад, залізо, барій, алюміній) можуть формувати нерозчинні сполуки з фосфатами, сульфатами та іншими аніонами, а також утворювати хелати з метаболітами, що порушує біохімічні процеси, включно з руйнуванням АТФ. Окрім цього, ряд важких металів впливає на клітинні мембрани, змінюючи їхню проникність, а іноді призводячи до їхнього руйнування (особливо  $\text{Fe}^{2+}$ , Cu, Cd, Au). Також спостерігається конкуренція токсичних металів з життєво необхідними: наприклад, літій заміщує натрій, цезій — калій, барій і стронцій — кальцій, а кадмій може витіснити цинк [15, 32].

Рівень фітотоксичності металів та стійкість до них рослин залежить від багатьох чинників, зокрема властивостей ґрунту — рН, катіонного обмінного потенціалу, вмісту органічної речовини. Наприклад, при нейтральному рН ґрунту (близько 7,0) токсична дія металів зменшується, тоді як при підкисленні (рН 5,5 і нижче) ті ж самі концентрації можуть бути летальними [15, 20]. Здатність ґрунтової органіки до фіксації металів суттєво різниться: деякі метали зв'язуються ефективно, інші — слабо.

Кадмій демонструє виражену фітотоксичність через свою хімічну подібність до цинку [2, 19]. Він здатний заміщувати цинк у ферментативних системах, що порушує діяльність таких ферментів, як карбоангідраза, фосфатази, дегідрогенази, протеїнази, пептидази. Це призводить до метаболічних збоїв, у тому числі в обміні білків і нуклеїнових кислот, а також фосфорилуванні глюкози. Заміщення цинку кадмієм може спричинити дефіцит цинку в рослині, що, у свою чергу, викликає інгібування росту і навіть загибель [93]. За чутливістю до кадмію рослини розташовуються у такій

послідовності: томати < овес < салат < лучні трави < морква < редька < квасоля < горох < шпинат. Кадмій має властивість накопичуватися переважно у генеративних органах [15].

Фітотоксичний ефект важких металів часто оцінюється за ступенем пригнічення росту сільськогосподарських культур. Згідно з деякими дослідженнями, цинк має помірну фітотоксичність, яка проявляється лише при значному зростанні його концентрації в ґрунті [15, 28]. На ґрунтах із низькою катіонною ємністю токсичний ефект спостерігається при внесенні 400–705 кг/га цинку, тоді як на ґрунтах з високою ємністю — при 2000 кг/га. Симптоми токсичності цинку включають хлороз листків, уповільнення росту, некроз, а також порушення фотосинтезу, пов'язані із впливом на нециклічне фосфорилування та електронний транспорт. Рівень накопичення цинку у рослині корелює з кислотністю ґрунту та концентрацією його розчинних форм [25].

Мідь є життєво важливим мікроелементом, але при надлишковому надходженні проявляє токсичні властивості, які можуть у два рази перевищувати токсичність цинку. Симптомами є хлороз і формування коричневих бічних коренів. Збільшення вмісту міді в ґрунті не завжди веде до значного зростання її вмісту в рослинах, проте деякі культури, як-от морква, гречка, картопля, проявляють підвищену здатність до її акумуляції [15].

Серед важких металів свинець вважається найменш фітотоксичним [25, 28, 31]. Хоча він не виконує фізіологічних функцій у рослинах, незначні його кількості можуть бути присутні у тканинах. Його доступність визначається типом сполук, рН ґрунту, а також окисно-відновними умовами. Свинець має високу здатність до утворення малорозчинних сполук і сильно адсорбується гумусовими та глинистими компонентами ґрунту. Проте за високих концентрацій цей метал пригнічує ріст рослин, викликає хлороз через порушення засвоєння заліза, знижує вміст хлорофілу, порушує транспірацію та обмін азоту, а також погіршує функцію клітинних мембран. Токсичні ефекти свинцю проявляються переважно у кореневій системі, але специфічні

симптоми часто залишаються невираженими, оскільки більша частина поглинутого металу не надходить у надземні органи [2, 32].

#### Фітотоксичність важких металів та її прояви

Одним із ключових показників фітотоксичності є здатність важких металів впливати на процес фотосинтезу. Згідно з даними окремих дослідників, надмірне надходження до ґрунту певних металів, зокрема міді, може гальмувати окремі етапи фотосинтетичних реакцій, зокрема через антагонізм між міддю та магнієм у структурі магній-порфіринового комплексу. Такий вплив призводить до дисбалансу між хлорофілами типу а та b, зі зміщенням у бік менш активної форми – хлорофілу b. Зниження співвідношення між цими пігментами, наприклад під впливом свинцю (від 2,5 до 1,9), супроводжується зменшенням загальної ефективності фотосинтезу. Деякі автори також повідомляють про розвиток виражених хлоротичних симптомів у листках навіть при порівняно низьких концентраціях таких металів, як мідь та цинк, особливо на слабоокультурених ґрунтах. Це, ймовірно, пов'язано з порушеннями синтезу хлорофілу та метаболізму заліза.

Взаємодія між елементами мінерального живлення здатна як посилювати, так і послаблювати токсичний ефект важких металів. Зокрема, встановлено, що мікро- та ультрамікроелементи можуть виступати як синергісти або антагоністи у процесі формування токсичного впливу. Наприклад, поєднання кальцію з міддю або цинком підсилює токсичну дію останніх на рослини, тоді як взаємодія магнію з міддю, навпаки, послаблює її. У більшості випадків техногенне забруднення сільськогосподарських угідь відбувається не окремими металами, а їх сумішами, зокрема свинцем (Pb), кадмієм (Cd), міддю (Cu), цинком (Zn) тощо. Комплексний фітотоксичний ефект таких сумішей наразі досліджений недостатньо і залишається актуальним напрямом наукового пошуку.

Аналіз наявної літератури свідчить, що на сьогодні питання впливу металевого забруднення на фітопродуктивний потенціал рослин вивчене неповністю. Фітотоксичність досі, здебільшого, оцінюється через наявність

граничних концентрацій металів у ґрунті, за яких спостерігається пригнічення ростових показників. Проте системний підхід, орієнтований на функціональне оцінювання стану агроценозів, вимагає вивчення повного спектра концентрацій металів та їх впливу на рослинні організми.

Вивчення фітотоксичності важких металів як одного з ключових критеріїв оцінки екологічного стану агросистем є надзвичайно важливим, зважаючи на агробіологічне різноманіття культур, що вирощуються в умовах України, та специфічність токсичної дії окремих металів або їх комбінацій на біопродуктивність.

### 1.3 Біокумулятивна здатність важких металів у системі "ґрунт–рослина"

Хімічні елементи беруть участь у біохімічних процесах як на рівні окремих біогеоценозів, так і в масштабах біосфери загалом. Порушення циклічності їх міграції здатне зумовити негативні зрушення у функціонуванні екосистем, зокрема у біоенергетичних та продукційних процесах. Внаслідок господарської діяльності людини до біологічного колообігу включаються елементи, що тривалий час залишалися інертними щодо цього процесу. Як зазначав В. Енгельгардт, вміст хімічного елементу у вулканічних породах може слугувати еталонною величиною природного рівня його залучення до геохімічного циклу. Перевищення вмісту металів у біомасі, морських водах чи осадових породах порівняно з їх фоновими значеннями у магматичних породах вказує на порушення природної циклічності та, відповідно, функціональної стабільності біосфери.

З огляду на це, вивчення процесів накопичення токсикантів, зокрема важких металів, у різних ланках біогеохімічного циклу, є особливо актуальним. У межах агроекосистем визначення рівня біокумуляції поліутантів у рослинному компоненті є одним із базових підходів до оцінки стану агроценозів. Ступінь накопичення важких металів у рослинній біомасі визначається рядом чинників, зокрема рівнем забруднення ґрунту, біологічною специфікою культури та міграційною здатністю окремих елементів.

Рослини здатні акумулювати хімічні елементи з різною інтенсивністю, що дозволяє класифікувати їх за рівнем біологічного поглинання. За цим критерієм всі елементи поділяються на п'ять груп:

1. Елементи інтенсивного накопичення – фосфор (P), сірка (S), германій (Ge), натрій (Na), бор (B), цинк (Zn), срібло (Ag).
2. Елементи з високим рівнем акумуляції – калій (K), кальцій (Ca), магній (Mg), натрій (Na), стронцій (Sr), бор (B), цинк (Zn), срібло (Ag).
3. Елементи помірного накопичення з високою фіксацією – марганець (Mn), барій (Ba), мідь (Cu), нікель (Ni), кобальт (Co), молібден (Mo), арсен (As), кадмій (Cd), берилій (Be), ртуть (Hg), селен (Se), радій (Ra).
4. Елементи слабого засвоєння – залізо (Fe), кремній (Si), фтор (F), свинець (Pb), ванадій (V), літій (Li), цезій (Cs).
5. Елементи зі слабким або дуже слабким утриманням у рослинах – титан (Ti), хром (Cr), свинець (Pb), алюміній (Al), уран (U), стронцій (Sr).

Біологічний коефіцієнт поглинання наочно відображає здатність рослин до акумуляції конкретних елементів. Так, для цинку цей показник досягає 10,80, а для цирконію – лише 0,06. У випадку міді коефіцієнт біологічного поглинання становить 6,00, що свідчить про її високу біокумулятивну здатність, аналогічну до таких елементів, як молібден, марганець і хром.

Таблиця 2.-Середній вміст металів у золі рослин і середня величина коефіцієнта біологічного поглинання

| Метал | Середній вміст елементів у золі, 0,001% | Коефіцієнт біологічного поглинання |
|-------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| Zn    | 90,2                                    | 10,84                              |
| Mo    | 1,1                                     | 9,10                               |
| Mn    | 750,2                                   | 7,55                               |

|    |        |      |
|----|--------|------|
| Cu | 20,1   | 6,50 |
| Cr | 25,0   | 3,00 |
| Ni | 5,9    | 0,87 |
| Co | 1,9    | 0,83 |
| Va | 6,2    | 0,67 |
| Pb | 1,5    | 0,63 |
| Ti | 100,0  | 0,23 |
| Fe | 1000,0 | 0,22 |
| Al | 1400,0 | 0,80 |
| Zr | 1,0    | 0,07 |

Примітка: Коефіцієнт біологічного поглинання (КБП) - це відношення концентрації хімічного елементу у золі маси рослин до його вмісту у гранітному шарі континентів (кларках).

За рівнем забезпечення рослин хімічними елементами розрізняють три основні стани: дефіцит поживних речовин, оптимальне забезпечення, а також надлишок, який має токсичний характер і може спричинити зниження фітомаси [23].

Надходження важких металів до рослин у токсичних концентраціях переважно здійснюється через кореневу систему, і ступінь цього процесу залежить від морфо-функціональних характеристик рослини. Процес поглинання хімічних елементів є контрольованим на рівні організму і визначається структурними та хімічними особливостями клітинної стінки [27].

Елементи, що входять до складу ключових біомолекул, надходять до рослин вибірково. Їх біологічні коефіцієнти поглинання (БКП), які визначаються як відношення вмісту елемента в золі рослини до його кількості в ґрунті, зазвичай дорівнюють або перевищують одиницю. Натомість елементи, чия біологічна функція менш очевидна, часто мають БКП нижче 1. Перед тим як стати учасниками метаболічних процесів, всі елементи повинні пройти кілька бар'єрів: пектоцелюлозну оболонку, цитоплазму та вакуолярну



мембрану. Переміщення елементів через ці бар'єри може відбуватись шляхом простої або обмінної дифузії, транспорту з участю носія, активного переносу, піноцитозу чи дифузії разом із потоком розчинника.

Існують два основні шляхи потрапляння важких металів у рослину: аноплазматичний та симплазматичний. Перший відбувається по вільних просторах між клітинами та клітинними стінками за механізмами дифузії та струму води з розчиненими речовинами. Саме цим шляхом, як правило, і потрапляють важкі метали. Ймовірність їх надходження збільшується зі зростанням концентрації у ґрунтовому розчині. Симплазматичний транспорт, який здійснюється через плазмодесми між клітинами, є селективним: небажані або токсичні речовини здебільшого блокуються вже на рівні плазми. Як правило, у вегетативні органи метали надходять аноплазматичним шляхом, у той час як до репродуктивних – симплазматичним.

Дослідження зольного складу різних частин рослин свідчать про те, що найбільше накопичення важких металів відбувається в кореневій системі, далі – у стеблах і листках, а найменше – в насінні, бульбах та коренеплодах. Проте специфіка акумуляції поллютантів та генетична детермінованість виду можуть змінювати цей порядок локалізації [21].

Коефіцієнт переходу металів з ґрунту до рослини є ключовим параметром для оцінки токсичності поллютантів і стану агросистеми загалом. З одного боку, на основі фітометричних показників можна встановити рівень нагромадження металу у фітомасі або її фракціях, що впливає на фотосинтетичну активність рослини і прямо залежить від генетичних властивостей виду та хімічної природи токсиканту. З іншого – важливими є буферні властивості ґрунту та здатність металу до міграції в його профілі, що обмежує його надходження до рослин.

Саме з цих позицій пояснюється розбіжність між вмістом важкого металу в ґрунті і його концентрацією в рослинних органах. Частка переходу є сталою для конкретного елементу, однак змінюється залежно від концентрації у ґрунті, біологічних особливостей культури, типу ґрунту та його фізико-

хімічних характеристик [31, 32]. Цей показник важливий для прогнозування фітопродуктивності та визначення рівня забруднення сільськогосподарської продукції поллютантами.

Дослідники зазначають, що здатність культур до поглинання важких металів суттєво відрізняється залежно від виду рослини та умов зростання. Так, за результатами А. Кабата-Пендіас та Х. Пендіаса, кадмій виявляє найвищу здатність до накопичення у рослинах, у той час як свинець характеризується найменшою інтенсивністю поглинання [24]. За здатністю інгібувати розвиток кореневої системи та інтенсивністю акумуляції у ґрунтових умовах, метали розташовуються в наступному порядку:  $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Fe}$ .

#### **1.4 Важкі метали та ферментативна активність ґрунту**

Одним із ключових індикаторів токсичності важких металів у ґрунті є їх вплив на ферментативну активність. Ферменти, як біокаталізатори білкової природи, прискорюють хімічні реакції шляхом зниження енергетичного бар'єру та діють у надзвичайно низьких концентраціях за умов, наближених до природних [27]. Молекула, яка взаємодіє з ферментом, називається лігандом. Висока специфічність ферментів забезпечує контроль над напрямком і швидкістю біохімічних процесів [27].

До основ ферментативного аналізу ґрунту належать: 1) ґрунт є середовищем, у якому протікають численні біохімічні реакції; 2) продуцентами ферментів виступають мікроорганізми, корені рослин і педофауна, що складають біологічну складову ґрунтоутворення; 3) ферменти беруть участь у трансформації органічної речовини, що лежить в основі ґрунтових процесів [26].

З агроекологічної точки зору, гумусоутворення та його мінералізація виступають ключовими факторами родючості ґрунтів, а отже — й основою фітопродуктивності [17]. Саме тому дослідження активності оксидаз у

контексті забруднення важкими металами є необхідною умовою для оцінки стану агроценозу.

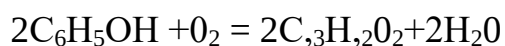
Найвищу ферментативну активність виявляють ті ділянки ґрунту, де сконцентрована мікробіологічна активність. Активність ферментів визначають шляхом вимірювання швидкості реакцій, які вони каталізують. Цей показник прямо пропорційний кількості ферментів і залежить від типу ґрунту, його гранулометричного складу, гумусованості, кислотності тощо.

Чорноземи, які мають високу ємність поглинання і збагачені на органічну речовину, здатні накопичувати ферменти у значних кількостях. Важчі ґрунти зазвичай мають вищу гумусованість, а фракції дрібнопилюватої та мулистій структури мають найбільшу сорбційну здатність щодо ферментів.

Рівень ферментативної активності також корелює із показником рН: кислотність ґрунту впливає на чисельність та активність мікроорганізмів — основних продуцентів ферментів. У кислих ґрунтах зменшується популяція бактерій і збільшується чисельність грибів, а актиноміцети вважаються важливими продуцентами ферментів [13, 28].

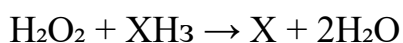
Попри достатню вивченість гідролітичних ферментів, процеси окиснення органічної речовини та синтезу гумусових кислот, особливо в умовах техногенного забруднення, потребують глибшого аналізу.

До ферментів класу оксидоредуктаз, що каталізують окисно-відновні реакції у ґрунті, належать поліфенолоксидаза та пероксидаза. Їх активність визначає напрямок і інтенсивність гумусоутворювальних процесів. Зокрема, поліфенолоксидаза, що містить іони міді (II), окиснює поліфеноли до хінонів без участі пероксиду водню. Утворені хінони вступають у реакцію з амінокислотами, формуючи первинні структури гумусових кислот [15]. Такі хінони, редуковані дегідрогеназами, можуть знову брати участь в окисно-відновних циклах, що сприяє подальшому синтезу гумусових сполук.



Поліфенольні сполуки зазнають окиснення також під дією ферменту пероксидази (оксидоредуктази, де донором є  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), що каталізує реакції за

участі перекисних сполук. Цей фермент відіграє важливу роль у процесах гумусоутворення та його мінералізації [15]. Пероксидаза належить до класу залізопорфіринових ферментів, до складу яких входить феррипротопорфірин як простетична група. Вона здатна взаємодіяти з молекулярним киснем, однак передача електронів можлива лише до перекису водню або його похідних. Пероксидаза каталізує реакцію розщеплення  $\text{H}_2\text{O}_2$ , виконуючи роль акцептора перекису водню за такою схемою:



Рівень активності поліфенолоксидази та пероксидази у ґрунтовому середовищі залежить від широкого спектра факторів. Серед них особливо важливими є гідротермічні умови (температура, рівень рН, вологість) і тип ґрунту. Ці чинники впливають на швидкість накопичення гумусових сполук і регулюють співвідношення між мінералізаційними та гуміфікаційними процесами, що в кінцевому результаті визначає гумусний баланс. Встановлено наявність прямої залежності між активністю поліфенолоксидази, вмістом гумусу у ґрунтах та рівнем активності ферменту інвертази. Результати досліджень свідчать, що активність поліфенолоксидази тісно пов'язана як із вмістом органічної речовини, так і з функціонуванням інших ферментативних систем. У низці наукових праць наголошується на зв'язку активності пероксидази з родючістю ґрунтів і рівнем функціонування гідролітичних ферментів.

Зокрема, у сіроґрунтах активність поліфенолоксидази у 10 разів перевищує відповідний показник на підзолистих та чорноземних ґрунтах, однак при цьому рівень накопичення органічної речовини залишається низьким [19]. Це пов'язано з більш інтенсивним процесом трансформації та міграції гумусових компонентів у типових і світлих сіроґрунтах [14,15,19].

Забруднення ґрунтів у межах агроценозів спричиняє трансформацію напрямів біохімічних процесів, що беруть участь у перетворенні органічної речовини. Як зазначалося, оцінка екологічної небезпеки полютантів, зокрема важких металів, є важливою складовою прогнозування функціонування як

фітопродуктивної системи, так і ґрунтоутворюючих процесів. У науковій літературі наведено результати численних досліджень ферментативної активності ґрунтів, забруднених важкими металами. Встановлено, що високі концентрації таких металів, як Pb, Ni, Cu, Cr, істотно знижують активність дегідрогенази. У свою чергу, забруднення міддю, залізом та молібденом призводить до гальмування активності таких ферментів, як інвертаза, фосфатаза та уреаза [16].

Окремі дослідження свідчать, що під впливом важких металів пригнічення азотфіксувальної здатності ґрунту відбувається в порядку зниження інтенсивності дії:  $Cd > Zn > Cu > Pb$ . При цьому ступінь токсичної дії зазначених металів значною мірою визначається фізико-хімічними властивостями ґрунту. Однією з причин зменшення фітотоксичності металів є їхня здатність вступати в реакції комплексоутворення з органічними компонентами ґрунту, що сприяє формуванню слабкорухомих або нерухомих хелатних форм. Саме це зумовлює нижчу токсичність важких металів у чорноземах, насичених органічною речовиною, у порівнянні з біднішими на органіку сіроґрунтами.

Іншим механізмом зменшення токсичності металів є їх адсорбція на поверхні дрібнодисперсних (мулистих) часток. Тому на важких за механічним складом ґрунтах токсичний вплив металів є менш вираженим, ніж на легких піщаних або супіщаних субстратах [26]. Наприклад, на чорноземах і торфово-болотних ґрунтах інактивація ферментативної активності під впливом Cd спостерігається в меншій мірі, ніж на дерново-середньопідзолистих.

У загальному підсумку, кадмій вважається найбільш токсичним щодо ґрунтових ферментів, тоді як свинець і цинк проявляють менш виражену інгібуючу дію. Високі концентрації міді особливо сильно пригнічують загальний рівень ензиматичної активності, що безпосередньо впливає на процеси розкладу основних компонентів органічних решток у ґрунті. Зниження темпів мінералізації органічної маси при високому вмісті Pb і Zn, ймовірно, зумовлено тим самим механізмом токсичного впливу. Більшість

важких металів у підвищених концентраціях негативно впливають на активність таких ферментів, як амілаза, дегідрогеназа, уреаза, інвертаза та каталаза (див. табл. 3).

Таблиця 3.-Порогові концентрації важких металів, що знижують активність ферментів у дерново-підзолистому ґрунті на 25%

| Ферменти      | Додаткове внесення в ґрунт, мг/кг ґрунту |                  |               |
|---------------|------------------------------------------|------------------|---------------|
|               | Кадмій (ацетат)                          | Свинець (нітрат) | Цинк (нітрат) |
| Каталаза      | 4                                        | 700              | 300           |
| Дегідрогеназа | 6                                        | 300              | 700           |
| Інвертаза     | 15                                       | >1000            | 10000         |
| Протеаза      | 50                                       | >1000            | >10000        |
| Уреаза        | >100                                     | >1000            | >10000        |

Варто відзначити, що інколи низькі концентрації металів можуть чинити слабку стимулюючу дію на ферментативну активність. Зокрема, активність дегідрогенази підвищується приблизно на 10% за наявності 700 мг цинку на 1 кг ґрунту (валовий вміст). Аналогічний ефект спостерігається щодо впливу кадмію на активність уреазу при концентрації 2 мг/кг ґрунту [16].

Одним із ключових параметрів, який кількісно відображає рівень стійкості мікробної системи ґрунту до важких металів, є величина ґрунтового гомеостазу. Цей показник визначає верхню межу концентрацій забруднювачів, за якою мікробіота зберігає стабільність. Порівняльний аналіз різних типів ґрунтів за шириною зони гомеостазу виявив, що ґрунти вписуються у зонально-генетичний ряд із максимумом стійкості в чорноземах і мінімумом у підзолистих ґрунтах, що відповідає їхній гумусовій насиченості, буферній здатності та родючості [15].

Стан гомеостазу може виступати як об'єктивний критерій для порівняння впливу важких металів на мікробіологічні процеси в різних типах ґрунтів. Це дозволяє не лише кількісно оцінити потенційну стійкість мікробної системи до забруднення, а й визначити токсичні властивості конкретного

полютанта. Тому актуальним є дослідження діапазонів ферментативної активності в різних ґрунтах за умов вирощування різних культур.

Показник гомеостазу застосовується також для оцінки порівняльної фізіологічної активності різних елементів і форм їх сполук у конкретному ґрунтовому середовищі. Вимірювання гомеостатичної величини в дерново-підзолистому ґрунті дозволило сформулювати наступний ряд за ступенем впливу сполук важких металів на активність ферментів:  $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ .

Подібно до визначення ґрунтового гомеостазу як показника потенційної стійкості мікробної системи, доцільно встановлювати аналогічний параметр для окремих ферментів, що відповідають за конкретні ґрунтоутворюючі процеси.

Аналіз літературних джерел свідчить про недостатнє вивчення токсичного впливу важких металів на активність ферментів поліфенолоксидази та пероксидази. Як було зазначено раніше, ці ферменти, поряд з іншими, відіграють важливу роль у ґрунтоутворенні та слугують індикаторами родючості ґрунту. При забрудненні важкими металами (Cd, Pb, Zn, Cu) активність поліфенолоксидази і пероксидази може слугувати індикатором толерантності ґрунту і його продуктивності, що безпосередньо впливає на фітопродуктивність агроценозу. Отже, вивчення діапазонів активності цих ферментів в умовах металевого забруднення є важливим для оцінки стану агроєкосистем.

Отже, розглянуті властивості важких металів у численних публікаціях підтверджують необхідність подальших досліджень щодо їх впливу на фітопродуктивність культур з урахуванням всього спектру токсичних концентрацій. З екосистемної позиції доцільним є вивчення впливу металевих полютантів на активність ферментів, залучених у ґрунтоутворювальні процеси. Через фрагментарний характер існуючих досліджень швидкості міграції важких металів у ґрунтовому профілі виникає потреба розробки кінетичних моделей міграційної здатності цих елементів.

Огляд публікацій показав, що при забрудненні ґрунту важкими металами інтенсивність їх переходу у систему «ґрунт-рослина» є ключовим фактором для прогнозування напрямку фітопродуктивних процесів, що, у свою чергу, визначає стан агроценозу. Тому вкрай важливими є дослідження інтенсивності переходу важких металів у різних ґрунтових умовах. З огляду на включення поллютантів у трофічні ланцюги необхідними є також дослідження локалізації цих речовин у фракціях фітомаси, оцінка накопичення токсикантів у культурах та динаміки їх переходу в системі «ґрунт-рослина» при забрудненні ґрунтів Cd, Pb, Cu, Zn — пріоритетними забруднювачами у різних ґрунтово-кліматичних зонах України.



## **2. УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Головними джерелами потрапляння Cd, Pb, Cu, Zn до навколишнього середовища є технологічні викиди промислових підприємств та сільськогосподарський сектор. У рамках дослідження екотоксикологічну оцінку небезпечності важких металів здійснювали в агроценозах Млинівського району Рівненської області, розташованого у межах Поліської та Лісостепової зон України. Вибір ґрунтів для аналізу обґрунтовувався тим, що дерново-середньопідзолисті супіщані ґрунти характерні для Полісся, а чорноземи типовий мало гумусний — для Лісостепу.

Обрані метали досліджень не лише входять до числа найпоширеніших забруднювачів території та номенклатури, а й мають біологічне значення: Cu і Zn виступають важливими мікроелементами, які беруть участь у життєвих процесах, тоді як Cd і Pb належать до ультрамікроелементів, що присутні у фоні в незначних концентраціях. Вміст цих металів у забрудненнях є суттєвим і становить від 30 до 80 % загального забруднення [14, 15]. Основними джерелами їх надходження до ґрунту є мінеральні добрива (фосфорні, калійні, мікродобрива), стічні води, шлаки, в яких метали присутні як домішки або аналоги поживних елементів, а також автотранспорт і промислові відходи [6, 10]. Для тестування використовували яру пшеницю сорту Циганка, яка є культурою універсального призначення та має високу чутливість до забруднення Cd, Pb, Cu, Zn. Експеримент передбачав дворазове вирощування пшениці за варіантами дослідів.

### **2.1 Умови та методика проведення вегетаційних досліджень**

Під час організації дослідів дотримувалися основних методичних принципів агроекологічних досліджень: репрезентативності, порівнянності та забезпечення єдиної різниці між варіантами. Експерименти проводили на спеціально виділених ділянках — вегетаційних сосудах. Екотоксикологічна оцінка впливу важких металів здійснювалась в умовах

одноразового імпактного внесення забруднювачів у ґрунт. Для порівняння токсичності Cd, Pb, Cu, Zn у системі «ґрунт — рослина» у 2004 році розпочато двохрічний вегетаційний дослід, що проходив на підготовлених дерново-середньопідзолистих та типових мало гумусних чорноземах. Схема дослідження передбачала варіанти з різними концентраціями металів (від контрольного до 100 ГДК відповідно), де ГДК базувались на гранично допустимих концентраціях у ґрунті: Cu — 100 мг/кг, Zn — 300 мг/кг, Cd — 3 мг/кг, Pb — 30 мг/кг [12]. Кожен варіант повторювали тричі. Підготовка ґрунту включала просіювання, видалення коренів і бур'янів, вирівнювання вологості, змішування з відповідною кількістю солей металів ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ), та заповнення пластикових посудів об'ємом 5 кг. На дно кожного посуду укладали дренаж та встановлювали трубки для нижнього поливу. Сіяли пророщені насіння ячменю ярого, у фазі трьох листків проріджували до 10 рослин на посуд. Вегетаційний період підтримували вологою на рівні 60 % повної вологості. Зразки ґрунту і рослин відбирали у фазах виходу в трубку, цвітіння та повної стиглості [12, 113].

## **2.2 Умови та методика проведення польових досліджень**

Польові дослідження з вивчення токсичності важких металів виконувалися у природно-кліматичних зонах Полісся та Лісостепу Млинівського району. Експеримент моделював імпактне забруднення сумішшю металів.

Ґрунтовий покрив регіону характеризується значним різноманіттям за генезисом, механічним складом, водно-фізичними властивостями і родючістю. За результатами масштабних обстежень Укрземпроекту, на території Рівненської області зафіксовано 277 різновидів ґрунтів, що поділяються на шість основних типів: дерново-підзолисті, опідзолені, чорноземні, лучні, болотні та дернові.

Особливості дерново-підзолистих ґрунтів, розповсюджених у Поліссі, пов'язані з їх походженням на давньоалювіальних і водно-льодовикових відкладах, формуванням під лісовою рослинністю за участі трав'яного покриву. Вони поділяються за ступенем підзолистості, оглеєності та механічним складом. Загальна площа цих ґрунтів становить близько 292 тис. га, з яких більше половини використовується як орні землі.

Генетичні горизонти найкраще проявлені у супіщаних дерново-підзолистих ґрунтах. Родючість цих ґрунтів є невисокою через малий вміст гумусу (0,3–1,2 %), низьку забезпеченість поживними елементами та кислу реакцію. Підвищення родючості досягається шляхом вапнування та внесення органічних і мінеральних добрив, серед яких найефективнішими вважаються азотні та фосфорні. Застосування мікродобрив (міді, бору, марганцю) сприяє значному збільшенню врожайності.

Оглеєні ґрунти, розміщені у низинах та на терасах, характеризуються анаеробними умовами перезволоження, що впливає на процеси трансформації заліза і алюмінію, а ступінь оглеєності визначається глибиною залягання ґрунтових вод.

глеєні горизонти характеризуються наявністю сизуватого, брудно-зеленуватого або голубуватого відтінку. Залежно від ступеня оглеєності виділяють:

- а) глеюваті ґрунти, у яких ознаки оглеєння простежуються переважно в материнській породі та нижній частині ілювіального горизонту;
- б) глейові ґрунти, для яких характерне оглеєння, що охоплює весь ілювіальний горизонт.

Дерново-підзолисто-оглеєні ґрунти зберігають типові ознаки дерново-підзолистих ґрунтів. Під гумусовим горизонтом розташовується вимитий, білуватий елювіальний пісок, товщина якого варіює від 10 до 40 см. Під елювієм чітко простежується ілювіальний горизонт, що представлений брудно-бурим ущільненим прошарком глинисто-піщаного складу.

Чорноземні ґрунти на лесових породах займають площу понад 49 тисяч гектарів у Рівненській області і належать до найцінніших земель регіону. За вмістом гумусу вони поділяються на слабогумусні (до 3%) та малогумусні (понад 3%); за глибиною залягання гумусового горизонту – на глибокі (до 120–130 см) та неглибокі (80–110 см).

Відомі також різновиди чорноземів: карбонатні – при наявності карбонатів на глибині 30 см і ближче до поверхні; типові – за вилуження солей вуглекислого кальцію та магнію на глибині 40–60 см; вилужені – коли ці солі вимиті у нижні шари профілю.

Механічний склад чорноземів легкосуглинковий, з високим вмістом мулу та крупного пилу (табл. 10). Структура орного шару зернисто-грудкувата. Реакція ґрунтового розчину верхнього горизонту зазвичай слабокисла або нейтральна. Вміст гумусу в слабогумусних чорноземах коливається в межах 1,7–3%, тоді як у малогумусних – від 3 до 4,5%. Мікробіологічна активність цих ґрунтів є високою, але через порівняно невеликий вміст гумусу азотні добрива демонструють значний ефект. Запаси фосфорної кислоти, доступної рослинам, у цих ґрунтах достатні, тому ефективність фосфорних добрив є нижчою порівняно з азотними. Рекомендується їх спільне внесення. Калійні добрива зазвичай мають малу ефективність, але при одночасному внесенні з азотними та фосфорними забезпечують позитивний результат.

Польовий дрібноділяночний дослід проводився за схемою:

1. контроль;
2. суміш солей (Zn, Cd, Cu, Pb) у дозі 0,5 граничнодопустимої концентрації (ГДК);
3. суміш солей у дозі 1 ГДК;
4. суміш солей у дозі 5 ГДК.

Площа кожної облікової ділянки становила 12 м<sup>2</sup>, розташування було випадковим, а повторність дослідів — чотириразова [163, 169]. Дози внесення металів відповідали їх гранично допустимому вмісту у ґрунті [167]. У 2003

році перед весняною культивуацією та посівом культури на поверхню ґрунту вносили солі цинку, кадмію, міді та свинцю відповідно до схем дослідів. Використовувалися такі солі:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , у кількостях, що відповідали вмісту елементів у мг/кг ґрунту: Zn — 150, 300, 1500; Cu — 50, 100, 500; Cd — 1,5, 3,0, 15,0; Pb — 15, 30, 150 [167]. Під час розвитку ярого ячменю відбирали зразки рослин та ґрунту (до 20 см), а також у фазу третього листка і повної стиглості – з глибини до 100 см через кожні 20 см.

При виконанні лабораторних досліджень ключовими критеріями вибору оптимальних методів визначення токсикантів у навколишньому середовищі були чутливість, точність, відтворюваність та селективність. Для аналізу зразків польових та вегетаційних досліджень застосовували фізико-хімічні та фітометричні методи [175].

Для визначення важких металів у ґрунті та фітомасі використовували мас-спектрометрію. При оцінці фітометричних параметрів тест-культур застосовувався метод феноменологічних спостережень із вимірюванням маси та висоти рослин.

### 3. ЕКОТОКСИЧНИЙ ВПЛИВ Pb, Cd, Zn, Cu НА СИСТЕМУ "ГРУНТ – РОСЛИНА"

#### 3.1. Баланс важких металів (Pb, Cd, Zn, Cu) у системі "грунт – рослина"

Аналіз імпактного забруднення вимагає проведення балансової оцінки трансформації і переміщення поллютантів у середовищі. Важливо дослідити специфіку поведінки зазначених металів, зокрема закономірності їх диференціації на рухомі та нерухомі форми, а також процеси біологічної (агроценотичної) фільтрації та міграції у ґрунтовому профілі на глибині від 0 до 100 см. Імпактне забруднення ґрунту, розглянуте як біогеохімічне явище, характеризується локальним значним збільшенням концентрації хімічних елементів та їх комплексів, що створює стресові умови для екосистеми. Подальша динаміка цих явищ визначається геохімічною ємністю ґрунту, тобто його здатністю утримувати певну кількість поллютантів на одиницю об'єму, а також міграційними процесами і біологічною фільтрацією, яка активізується із збільшенням агрофітомаси. Значна частина важких металів переходить у стабільну, фактично нерухому форму, що сприяє балансуванню векторів забруднення.

Агросистеми, які піддаються імпактному забрудненню важкими металами, мають особливий стан, що відрізняється від контрольних (незабруднених) систем "грунт – рослина" та систем із закритою ґрунтовою підсистемою (вегетаційні сосуди). Останні моделюють умови ізольованого надходження важких металів переважно через рослинний компонент. Дослідження у таких вегетаційних моделях дають змогу виявити механізми фітофільтрації та визначити здатність конкретних культур до акумуляції металів у динаміці.

Концептуальне узагальнення балансу важких металів у системі "грунт – рослина" для польових умов ілюструється на рисунку 1. Циклічний

міграційний рух хімічних елементів, зокрема важких металів, можна описати рівнянням В. Енгельгарда [10]:

$$IxE - t_xT - t_xM - b_xV = 0, \text{ де}$$

$E, T$  - кількість зруйнованої породи;

$M$  - об'єм морської води;

$V$  - маса живих організмів на планеті;

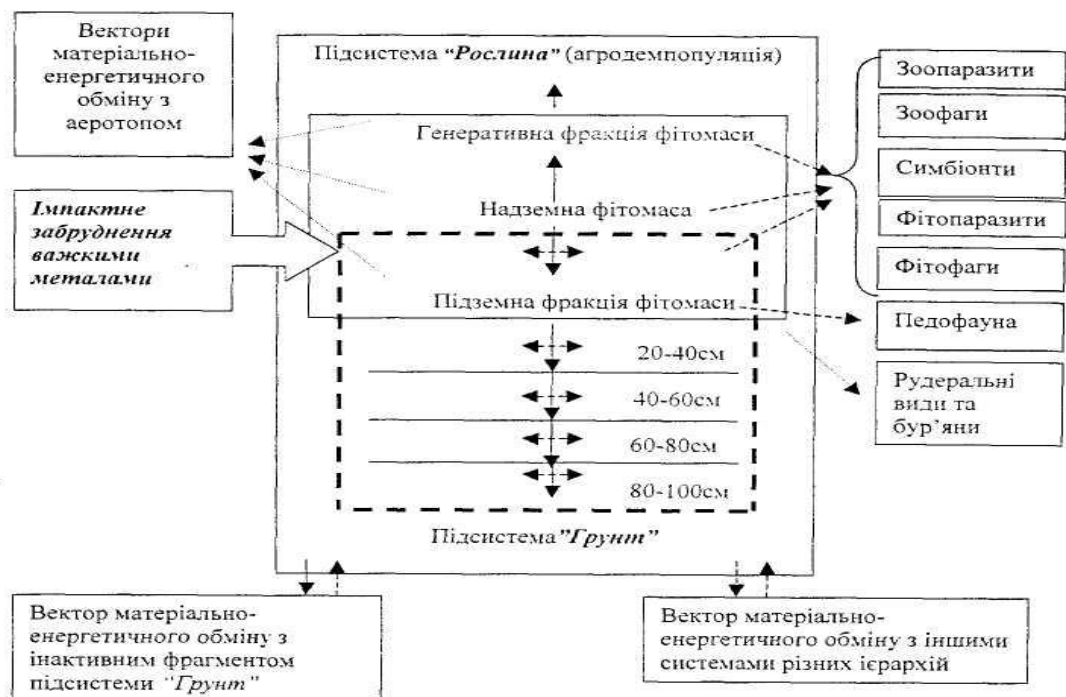
$I_x$  - середній вміст хімічних елементів у вулканічних породах,

$t_x$  - середній вміст хімічних елементів в осадових породах,  $t_x$  - середній вміст хімічних елементів у морській воді,

$b_x$  - вміст елементів в живих організмів.

Таким чином, процеси, що відбуваються у системі "грунт – рослина", є невід'ємною частиною біогеохімічного циклу [11].

За умов імпактного забруднення важкими металами проявляється принцип Ле Шательє-Брауна [7], відповідно до якого система, що виводиться зі стійкого стану рівноваги під впливом зовнішніх факторів, змінює свій стан у напрямку мінімізації цього зовнішнього впливу. Система отримує речовину і енергію із навколишнього середовища, що забезпечує її функціонування та розвиток [7].



### Головні шляхи міграції

--->Другорядні шляхи міграції ( винос < 0,01 % від кількості, що надійшла в результаті імпактного забруднення)

····>Несуттєві шляхи міграції ( винос < 0,001 % від кількості, що надійшла в результаті імпактного забруднення)

#### Примітки:

1.Блок-схема реалізується за умовний період спостережень "від посіву до посіву".

2 На консортивному рівні у виносі ВМ беруть участь I, II, III концентри: тварини - фітофаги (трофічні зв'язки), паразитні рослини, тварини-ендобіонти, симбіонти (трофічні та топічні зв'язки), сапротрофи (організми, що використовують відмерлі органи чи особини), екскріотрофи (організми, що використовують прижиттєві виділення рослин).

3.Інактивний фрагмент підсистеми "Грунт" представлений генетичними горизонтами, розташованими нижче 100 см.

Рис. 1. Блок-схема шляхів міграції важких металів у системі "грунт-рослина" при імпактному забрудненні ґрунту (польовий дослід)

Згідно з В.І. Вернадським, принцип є ключовим регулятором глобальних процесів на Землі. Хоча дія принципу Ле Шательє-Брауна порушується в антропоценозах, вона не втрачає повністю своєї функціональності [7].

У разі імпактного забруднення агрогеоценозів діє принцип "пошарового розподілу", згідно з яким токсичні речовини накопичуються відповідно до геохімічних характеристик у генетичних горизонтах ґрунту та фізіологічних властивостей у рослинній біомасі. У перехідній зоні (екотоні) відбувається комбінований вплив властивостей поллютанта. Ця зона охоплює ризосферу агроценозу.

В агрогеоценозі виділяють три основні горизонти: перший – фітокумулятивний, обмежений максимальною висотою надземної частини ярого ячменю; другий – ґрунтово-деструктивний, який виконує функції розкладу та синтезу органічної речовини. Ризосфера, що включає кореневий шар ґрунту (0-20 см) і кореневу систему рослин, має важливе структурно-



функціональне значення в цьому горизонті. Третій горизонт представлений ґрунтовим профілем на глибині від 20 до 100 см.

Імпактне забруднення системи активує внутрішні механізми, серед яких: 1) фітофільтраційна здатність або фітоміграція, 2) міграція за ґрунтовим профілем, 3) винос токсикантів за межі системи "ґрунт-рослина". Балансові рівняння дають змогу оцінити динаміку міграції важких металів (ВМ) на різних етапах онтогенезу (фази кущення, цвітіння, стиглості) у п'яти ґрунтових шарах протягом одного-трьох років.

Загальна форма балансового рівняння має вигляд:

$$\sum B_n = \sum P_n^i + \sum H_n^i + \sum \Phi_n^i + \Delta_n$$

де  $B$  - загальна концентрація ВМ (баланс);  $P$  - концентрація рухомих форм металу;

$H$  - концентрація нерухомих форм металу;

$\Phi$  - концентрація ВМ у фітомасі тест-культури;

$n$  - позначення етапу онтогенезу;

$i$  - позначення ґрунтового шару;

$\Delta$  - концентрація ВМ - винос за межі 0-100 см шару ґрунту.

Ці рівняння формалізують шляхи міграції ВМ у розглянутих екосистемах протягом онтогенезу (кущення, цвітіння, стиглості) у період 2004–2006 років.

Так, у польових умовах на фазі стиглості ярого пшениці 2004 року на дерново-середньопідзолистому ґрунті балансове рівняння для Cd має вигляд:

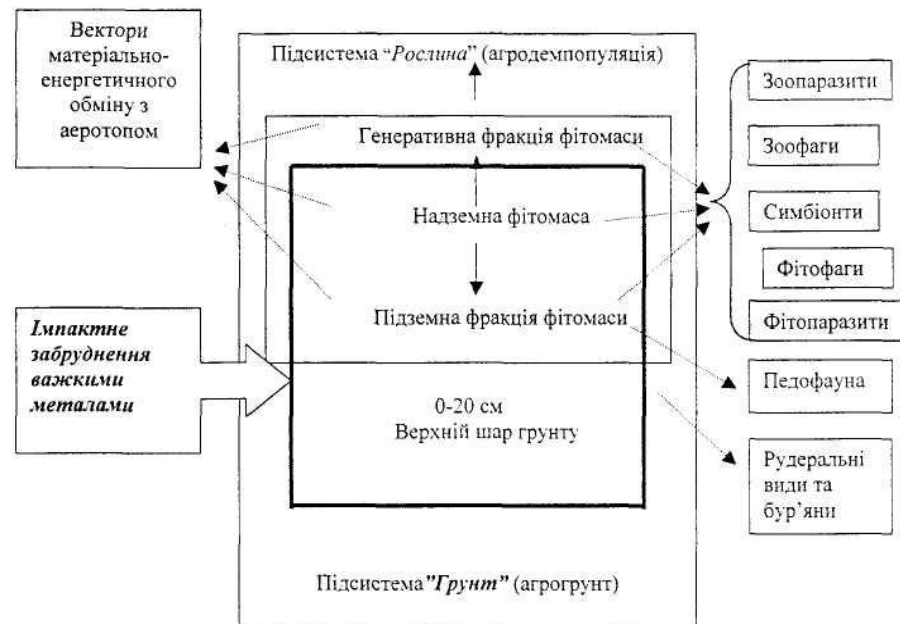
$$100 = (51,8 + 9,0 + 3,5 + 2,1) + (7,5 + 1,3 + 0,8 + 0,4) + 23 + 0,6,$$

де 100% – загальна концентрація ВМ; (51,8 + 9,0 + 3,5 + 2,1)% – рухомі форми металу; (7,5 + 1,3 + 0,8 + 0,4)% – нерухомі форми; 23% – ВМ у фітомасі тест-культури; 0,6% – винос ВМ за межі 0–100 см шару ґрунту протягом вегетації.

Винос полютантів може відбуватися як вертикально, так і горизонтально. З часом можна очікувати вирівнювання концентрації ВМ у зоні імпактного забруднення за рахунок впливу суміжних екосистем, що

розглядається як біогеохімічне розсіювання аллохтонного компонента на системному та підсистемному рівнях.

Блок-схема міграції ВМ у польових умовах наочно демонструє повний спектр шляхів їх міграції у підсистемах та міжкосистемних рівнях (рис. 1). Водночас слід підкреслити особливу активність цих процесів саме на міжкосистемному рівні порівняно з вегетаційними умовами (рис. 2).



-----► Головні шляхи міграції

.....► Несуттєві шляхи міграції ( винос < 0,01 % від кількості, що надійшла в результаті імпактного забруднення)

Примітки:

1.Блок-схема реалізується за умовний період спостережень "від посіву до посіву"

2.На консортивному рівні у виносі ВМ беруть участь I, II, III концентри: тварини - фітофаги (трофічні зв'язки), паразитні рослини, тварини-ендобіонти, симбіонти (трофічні та топічні зв'язки), сапротрофи (організми, що використовують відмерлі органи чи особини), екскісотрофи (організми, що використовують прижиттєві виділення рослин) [181, 188]

Рис. 2. Блок-схема шляхів міграції важких металів у системі "грунт-рослина" при імпактному забрудненні ґрунту (вегетаційний дослід)

Порівняльний аналіз дозволяє досліджувати механізми міграції та їх відносний внесок у природних умовах без додаткових факторів. Вегетаційні умови характеризуються обмеженістю матеріально-енергетичного обміну, що сприяє максимально можливому перенесенню важких металів із ґрунту в рослинну біомасу (рис. 2).

У вегетаційному експерименті 2004 року, проведеному на дерново-середньопідзолистому ґрунті у фазі стиглості ярого ячменю, для кадмію (Cd) було складено балансове рівняння у вигляді:  $100 = 50,77 + 12,97 + 36,00 + 0,26$ , де 100 — загальна концентрація важких металів; 50,77 — концентрація рухомих форм металу; 12,97 — концентрація нерухомих форм; 36 — концентрація металу у фітомасі тест-культури; 0,26 — кількість металу, винесеного за межі 0–100 см шару ґрунту протягом вегетації.

Отже, застосування балансового підходу у дослідженні впливу забруднення агроценозів є необхідною умовою для аналізу міграції поліутантів у системі «ґрунт–рослина», зокрема для розрахунку коефіцієнтів переходу металів із ґрунту в рослини, оцінки фітофільтраційної здатності ярого ячменю щодо важких металів, а також визначення швидкості їх міграції за ґрунтовим профілем.

### **3.2 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu у профілі дерново-середньопідзолистого супіщаного ґрунту та типового мало гумусного чорнозему**

Показники швидкості та характеру міграції металів у ґрунтовому профілі мають не лише геологічне значення, а й відображають токсикологічні особливості кожного хімічного елемента. Перерозподіл, накопичення, диференціація як природних продуктів вивітрювання і ґрунтотворення на незабруднених територіях, так і забруднювачів, що включаються у геохімічні та біологічні цикли, відбуваються як горизонтально уздовж схилу, так і вертикально — у напрямках вгору та вниз [22, 20].

У цьому дослідженні під міграцією важких металів у ґрунтовому профілі розуміється вертикальний низхідний рух Pb, Cd, Zn, Cu, динаміка та характер якого детально розглядаються нижче.

За особливостями розподілу рухомих форм важких металів у вертикальному напрямку, досліджувані ґрунти належать до радіального типу (типовий мало гумусний чорнозем) та елювіально-ілювіального типу (дерново-середньопідзолистий супіщаний ґрунт) (рис. 3, 4). Для чорнозему характерний радіальний тип розподілу, коли концентрація рухомих форм Pb, Cd, Zn, Cu знижується рівномірно із глибиною. На відміну від цього, дерново-середньопідзолистий ґрунт проявляє елювіально-ілювіальний тип розподілу, обумовлений наявністю сорбційного бар'єру, що уповільнює міграцію металів і призводить до накопичення їх у певних шарах.

Інтенсивність міграції металів часто зменшується на коротких відстанях, формуючи геохімічні бар'єри — зони переходу між різними геохімічними умовами. Зокрема, збільшення концентрації металів у шарі 40–80 см (ілювіальний горизонт) вказує на існування сорбційного бар'єру.

При забрудненні токсичними металами, поведінка елементів у ґрунті визначається співвідношенням сорбційної ємності конкретного генетичного горизонту, концентрації токсиканту та тривалості його впливу.

В умовах імпактного забруднення Pb, Cd, Zn, Cu, характерний для дерново-середньопідзолистого ґрунту елювіально-ілювіальний розподіл металів проявляється лише після тривалого (приблизно трирічного) впливу.

Дослідження показали, що основна частина важких металів концентрується у верхніх шарах ґрунту, частково зв'язуючись із органічною речовиною у нерухомі форми, а також адсорбуючись на поверхні глинистих часток протягом перших двох років після забруднення. Особливо це проявляється у дерново-середньопідзолистому ґрунті, де сорбційний бар'єр сприяє утриманню металів у шарі 60–80 см.

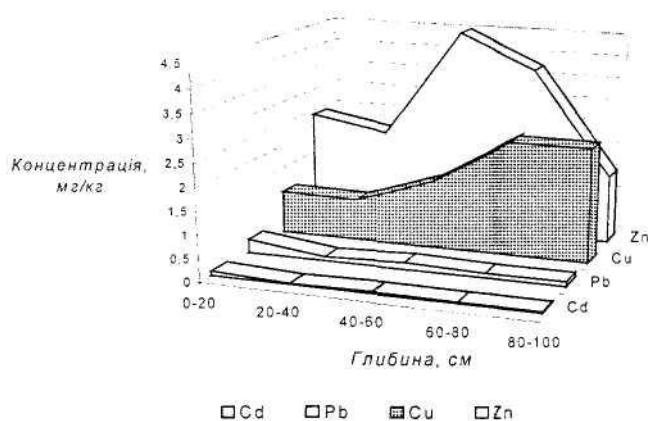


Рис.3. Характер розподілу рухомих форм ВМ за профілем дерново-середньопідзолистого ґрунту на контрольному варіанті (квітень, 2023 рік).

Відповідно до принципу переломлення дії зовнішнього фактора всередині системи, його вплив може зменшуватися завдяки буферним властивостям самої системи [7], що є характерним для обох аналізованих типів ґрунтів. Оскільки буферна здатність чорнозему перевищує таку у дерново-середньопідзолистого ґрунту, характерні особливості розподілу рухомих форм важких металів (ВМ) за профілем не проявлялися навіть на третьому році після імпаکتного внесення. На контрольному варіанті чорнозему було зафіксовано невеликі відхилення від строго радіального розподілу у діапазоні 60–80 см, що співпадає з горизонтом карбонатів (НРк, лінія скипання – 70 см) (рис. 4). Ймовірно, підвищений вміст ВМ у цьому шарі чорнозему пов'язаний із взаємодією ВМ із карбонатами, що призводить до утворення карбонатних сполук; при підвищенні концентрації вуглекислого газу відбувається трансформація карбонатів у бікарбонати, що підвищує їхню розчинність і мобільність.

Загалом, процеси міграції ВМ у чорноземі, як у межах окремого горизонту, так і протягом усього профілю до 100 см, проходять повільніше, ніж у дерново-середньопідзолистому ґрунті. У дерново-середньопідзолистому ґрунті вміст рухомих форм ВМ у діапазоні 20–100 см стабільно вищий, ніж у чорноземі, протягом усього періоду досліджень (додатки А.1–А8). Це явище має двояке тлумачення: з одного боку, можна припустити, що у чорноземі

швидкість надходження та обсяг доступних форм ВМ за межі шару 0–100 см у ґрунтові води (і, відповідно, в прилеглі водні об'єкти) буде значно нижчим, ніж у дерново-середньопідзолистому ґрунті. З іншого боку, завдяки легшому механічному складу дерново-середньопідзолистого ґрунту, швидкість його самоочищення є вищою, що потенційно прискорює можливість експлуатації верхніх кореневмісних горизонтів (0–20 см). Враховуючи особливості перерозподілу ВМ у профілі, основна частина рухомих форм із часом накопичується у ілювіальному горизонті 40–80 см, що для деяких культур виходить за межі кореневмісного шару (додатки А1–А8).

Окрему увагу заслуговує аналіз швидкості міграції ВМ у верхньому 0–20 см шарі обох типів ґрунтів. З агроекологічної точки зору ключовими є питання не лише якості сільськогосподарської продукції, вирощеної на забруднених ділянках, а й визначення періоду умовного очищення ґрунту та тривалості його безпечного використання. Таким чином, прогнозування термінів умовного очищення та залишкових концентрацій ВМ у цьому шарі є надзвичайно актуальним.

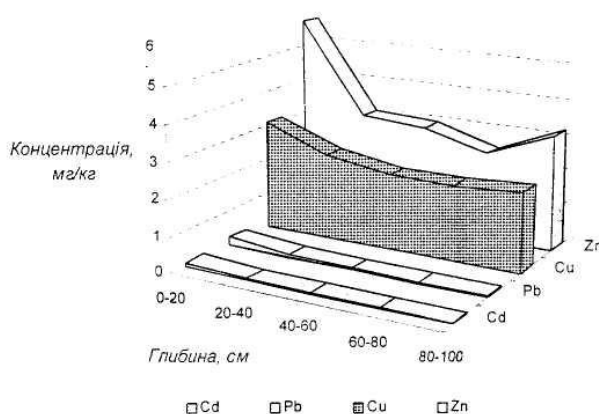


Рис.4. Характер розподілу ВМ у профілі чорнозему типового малогумусного в контрольному варіанті (квітень, 2023 рік).

Проблему можна розв'язати шляхом визначення констант швидкості виведення рухомих форм свинцю (Pb), міді (Cu), цинку (Zn) та інших металів із верхнього 0-20 см шару ґрунту [27, 31]. Враховуючи, що константа швидкості виведення рухомих форм важких металів не залежить від початкових концентрацій та тривалості спостережень [31], встановлене значення цієї константи для певного типу ґрунту та металу дозволяє прогнозувати кількість токсичних речовин, що залишаться у ґрунті через визначений проміжок часу.

Міграцію рухомих форм важких металів у 0-20 см шарі ґрунту моделювали за допомогою експоненційної функції:  $C(t) = C_0 \cdot e^{kt}$ , де  $C(t)$  — концентрація металу у момент часу  $t$ ,  $C_0$  — початкова концентрація,  $k$  — константа швидкості виведення металу з шару ґрунту, а  $t$  — час спостереження [31].

Зокрема, швидкість міграції свинцю у 0-20 см шарі дерново-середньопідзолистого ґрунту описується рівнянням:  $y = 91,6 \cdot e^{0,638t}$ , де  $y$  (або  $C(t)$ ) — кількість свинцю, що залишилась через певний час  $x$  (або  $t$ ); де  $y$  (або  $C(t)$ ) — кількість свинцю, що залишилась у ґрунті через час  $t$ , причому часовий інтервал відповідає одному року. Відповідно, точка  $t=1$  означає 1 рік,  $t=2$  — 2 роки тощо. Константа швидкості міграції для рухомої форми металу в цьому шарі становить 0,6381 за рік.

При забрудненні ґрунту важкими металами спостерігається зміна концентрації їх рухомих форм у верхньому шарі (0-20 см) внаслідок фітофільтрації, переміщення у глибші горизонти, а також активності мікробіологічної складової ґрунту. Швидкість цих процесів залежить від природи забруднювача, рН ґрунтового розчину, механічного складу, вмісту органічної речовини, рослинного покриву тощо.

Константи швидкості міграції важких металів у певній мірі є індикаторами їх потенційної небезпеки. Зростання величини константи свідчить про більш інтенсивне зменшення рухомих форм металу у верхньому шарі ґрунту. Аналіз показав, що зі збільшенням атомної маси металів,

константи швидкості їх виведення з 0-20 см шару зменшуються, що пояснюється особливостями хімічної природи елементів. Варто зауважити, що в обох досліджених ґрунтах найбільші значення констант мали міді, а найменші — свинець (див. табл. 3).

Таблиця. 3.-Константи швидкості виведення рухомих форм ВМ з 0-20 см шарі ґрунту (к, рік<sup>-1</sup>)

| Pb                                | Cd       | Zn       | Cu       |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |          |          |          |
| 0,6382                            | 0,6988   | I 0,9117 | 1,2157   |
| r=0,996                           | r =0,989 | r =0,967 | r =0,982 |
| Чорнозем типовий малогумусний     |          |          |          |
| 0,7194                            | 0,7993   | 1,0737   | 1,3413   |
| r =0,998                          | r =0,998 | r =0,989 | r =0,975 |

Примітка: r — коефіцієнт кореляції між фактичними і теоретичними точками

Аналіз динаміки концентрацій досліджуваних металів за різними періодами дозволив формалізувати механізми міграції важких металів (ВМ) у ґрунтових горизонтах на глибинах від 20 до 100 см. Було встановлено, що у верхньому шарі ґрунту (0-20 см) обох типів ґрунтів відбувалися найбільш значні зміни концентрацій металів під впливом імпактного забруднення. Зокрема, протягом усього періоду спостережень концентрація свинцю знизилась з 91,6 % до 20,1 %, а міді — з 81,0 % до 7,2 % від початкової внесеної кількості у дерново-середньопідзолистому ґрунті. Для чорнозему типовому відповідні значення для свинцю зменшилися з 82,9 % до 13,4 %, а для міді — з 74,3 % до 4,6 %. У нижчих горизонтах (понад 20 см) відзначено поступове зростання вмісту Pb, Cd, Zn, Cu, з певними відмінностями залежно від типу ґрунту та фізико-хімічних властивостей металів. Наприклад, для цинку у дерново-середньопідзолистому ґрунті зміна концентрації за період



спостережень становила 6,6 % (20-40 см), 3,8 % (40-60 см), 2,5 % (60-80 см) і 1,15 % (80-100 см). Аналогічна тенденція спостерігалася у чорноземі типовому, де концентрація цинку змінювалася на 8,03 %, 1,7 %, 0,37 % відповідно, а в шарі 80-100 см залишалася стабільною. Подібні закономірності були зафіксовані й для інших металів у нижніх горизонтах.

За швидкістю виведення рухомих форм металів із верхнього 0-20 см шару ґрунту було визначено такий порядок:  $Cu > Zn > Cd > Pb$ . Виявлено, що зниження концентрації рухомих форм цих металів у чорноземі типовому відбувається більш інтенсивно порівняно з дерново-середньопідзолистим ґрунтом. Загальна закономірність міграції важких металів у профілі ґрунту (20-100 см) дозволяє прогнозувати їх концентрацію з урахуванням часу, що є важливим для оцінки екологічного стану ґрунтів.

Було зафіксовано, що у кожному горизонті ґрунту відбувається інтенсивне збільшення вмісту рухомих форм металів з досягненням максимальних значень, за якими слідує поступове зниження, що відповідає моделі Коллера.

### **3.3 Міграція Pb, Cd, Zn, Cu у системі "ґрунт-рослина" під впливом імпаکتного забруднення**

Фітотоксичність не завжди є достовірним індикатором забруднення рослин, тому для оцінки токсичності поліутантів доцільно застосовувати показник міграції металів у системі «ґрунт-рослина». Переміщення ВМ із ґрунту до рослин визначається, перш за все, концентрацією їх доступних форм у ґрунті, які, у свою чергу, залежать від валового вмісту металів, органічної речовини, мінерального складу ґрунту, а також генетико-морфологічної структури.

Інтенсивність міграції в системі «ґрунт-рослина» характеризується коефіцієнтом переходу ( $K_p$ ), який визначається як відношення концентрації металу у фітомасі (мг/кг сухої речовини) до вмісту його рухомих форм у ґрунті (мг/кг). На контрольному варіанті найбільші значення  $K_p$  спостерігалися для

цинку — 1,8 для дерново-середньопідзолистого ґрунту та 1,6 для чорнозему типового малогумусного. Найнижчими були показники для кадмію — 0,05 на обох типах ґрунтів.

Питомі поглинальні характеристики металів залежать від фізико-хімічних властивостей ґрунту, зокрема від рН, окисно-відновного режиму та орґано-мінерального складу, що обумовлює більш активне поглинання ВМ рослинами у дерново-середньопідзолистому ґрунті. Ця тенденція зберігається як у контрольних, так і в умовах забруднення. Також було відзначено послідовність елементів за здатністю до типового поглинання або включення у біогеохімічний цикл. Завдяки більшому забезпеченню чорнозему типового малогумусного мікроелементами Cu та Zn, коефіцієнти переходу для цих металів були нижчими у порівнянні з дерново-середньопідзолистим ґрунтом, тоді як вміст Cd та Pb у верхньому шарі дерново-середньопідзолистого ґрунту був нижчим, ніж у чорноземі.

За результатами аналізу контрольного варіанту було встановлено нерівномірну локалізацію металів у різних органах рослин. У фазу повної стиглості найбільша концентрація Zn і Cu спостерігалась у підземній частині фітомаси. Зокрема, вміст Zn у коренях чорнозему типовому становив 4,86 мг/кг із загальної 8,48 мг/кг фітомаси, а у дерново-середньопідзолистому ґрунті — відповідно 1,7 мг/кг із 4,32 мг/кг. Найнижче накопичення Zn відзначалося у вегетативній частині рослин — 1,1 мг/кг у дерново-середньопідзолистому та 1,88 мг/кг у чорноземі типового малогумусного. Для свинцю коефіцієнт переходу зменшувався за напрямом: підземна > вегетативна > генеративна частина. Зокрема, Кп підземної фракції для Pb становив 0,023 для дерново-середньопідзолистого ґрунту і 0,047 — для чорнозему. У випадку кадмію максимальний Кп також спостерігався у підземній частині рослин — 0,02 (дерново-середньопідзолистий ґрунт) та 0,027 (чорнозем), а мінімальний — у вегетативній (0,009 та 0,01 відповідно).

Аналізуючи динаміку поглинання металів у системі «ґрунт-рослина» в контрольних умовах, встановлено, що більша частина металів засвоюється у

фазу цвітіння. Зокрема, у фазу кущення поглинання Cu становило 0,56 мг/кг із загальної 1,2 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті та 1,9 з 2,9 мг/кг сухої речовини у чорноземі. Подібні тенденції спостерігалися для інших металів у обох типах ґрунтів. Максимальні значення коефіцієнтів переходу припадали на фазу повної стиглості, особливо для Cu та Zn, що свідчить про їх більш важливу роль для життєдіяльності рослин у порівнянні з Cd та Pb.

Розглянуто закономірності міграції металів у системі «ґрунт-рослина» за умови, що ґрунт є умовно закритою підсистемою (вегетаційний експеримент), де практично виключена низхідна міграція. Така модель є актуальною для оцінки фітофільтраційної здатності ярого пшениці щодо важких металів.

Таблиця 4. - Інтенсивність переходу СМ, РЬ, Си, Zп у системі "грунт-рослина" по фенофазах розвитку пшениці ярої в контрольних умовах

| Еле<br>мен<br>т                   | Фаза кущення               |                              |                 | Фаза цвітіння              |                      |                             |          | Фаза повна стиглість    |                      |                         |           |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|----------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-----------|
|                                   | Концентрація,<br>мг/кг     |                              | Кп<br>Ф<br>заг. | Концентрація, мг/кг        |                      |                             | Кп       | Концентрація, мг/кг     |                      |                         | Кп        |
|                                   | Грунт<br>(рухома<br>форма) | Загал<br>ьна<br>фітом<br>аса |                 | Грунт<br>(рухома<br>форма) | Загальна<br>фітомаса | Генерати<br>вна<br>фітомаса | Кп Фзаг. | Грунт (рухома<br>форма) | Загальна<br>фітомаса | Генеративна<br>фітомаса | Кп Ф заг. |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | Кп Фгир  |                         |                      |                         | Кп Ф гир  |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                            |                              |                 |                            |                      |                             |          |                         |                      |                         |           |
| Cd                                | 0,11                       | 0,003                        | 0,03            | 0,13                       | 0,004                | 0,001                       | 0,036    | 0,10                    | 0,005                | 0,002                   | 0,050     |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | 0,009    |                         |                      |                         | 0,020     |
| Pb                                | 0,30                       | 0,012                        | 0,04            | 0,39                       | 0,013                | 0,002                       | 0,042    | 0,30                    | 0,015                | 0,003                   | 0,050     |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | 0,006    |                         |                      |                         | 0,010     |
| Cu                                | 0,93                       | 0,558                        | 0,60            | 0,84                       | 0,940                | 0,350                       | 1,000    | 0,92                    | 1,200                | 0,400                   | 1,300     |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | 0,374    |                         |                      |                         | 0,435     |
| Zn                                | 2,30                       | 1,840                        | 0,80            | 2,30                       | 3,750                | 1,030                       | 1,500    | 2,40                    | 4,320                | 1,520                   | 1,800     |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | 0,448    |                         |                      |                         | 0,633     |
| Чорнозем типовий малогумусний     |                            |                              |                 |                            |                      |                             |          |                         |                      |                         |           |
| Cd                                | 0,12                       | 0,004                        | 0,03            | 0,12                       | 0,005                | 0,001                       | 0,042    | 0,11                    | 0,006                | 0,002                   | 0,050     |
|                                   |                            |                              |                 |                            |                      |                             | 0,008    |                         |                      |                         | 0,018     |

|    |      |       |      |      |       |       |       |      |       |       |       |
|----|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| РЬ | 0,32 | 0,016 | 0,05 | 0,33 | 0,020 | 0,003 | 0,060 | 0,32 | 0,022 | 0,003 | 0,070 |
|    |      |       |      |      |       |       | 0,009 |      |       |       | 0,009 |
| Си | 2,65 | 1,988 | 0,75 | 2,68 | 2,526 | 0,640 | 0,951 | 2,60 | 2,860 | 0,820 | 1,100 |
|    |      |       |      |      |       |       | 0,242 |      |       |       | 0,315 |
| Zn | 5,35 | 5,350 | 1,00 | 5,50 | 7,150 | 1,640 | 1,300 | 5,30 | 8,480 | 2,250 | 1,600 |
|    |      |       |      |      |       |       | 0,307 |      |       |       | 0,425 |

Враховуючи, що дослідження поведінки важких металів проводилися в контексті оцінки їх токсичності, закономірності міграції Cd, Pb, Cu, Zn у системі «грунт–рослина» в умовах монометалічного забруднення (вегетативний експеримент) досліджувалися в межах токсикотолерантних діапазонів ярого ячменю. Як зазначалося раніше у розділі «Фітотоксичність», кожен із розглянутих металів мав власний діапазон токсикотолерантності.

У випадку монометалічного імпактного забруднення найбільше накопичення в системі «грунт–рослина» спостерігалось для Cd: коефіцієнти його переходу у загальній фітомасі коливалися від 0,569 до 0,680 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та від 0,539 до 0,659 на типовому малогумусному чорноземі (табл. 5). Для оцінки достовірності отриманих даних щодо вмісту металів у фітомасі використовували дисперсійний аналіз із застосуванням показника найменшої суттєвої різниці (НСР) на рівні значущості 5%, значення якого наведено в таблиці 5. Міру варіабельності між коефіцієнтами переходу одного металу визначали за допомогою коефіцієнта варіації ( $y$ ) (табл. 5). Найнижчі значення коефіцієнтів переходу загальної фітомаси були характерні для Pb: залежно від концентрації у ґрунті, Кп коливалися в межах 0,151–0,230 для дерново-середньопідзолистого ґрунту та 0,152–0,157 для типової малогумусної чорноземної системи (табл. 3.13). Щодо міді, коефіцієнти переходу в умовах імпактного забруднення були нижчими порівняно з контрольними: для Cu вони становили від 0,521 до 0,573 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та від 0,450 до 0,509 на типовому чорноземі (табл. 5). Кожен метал при різних рівнях забруднення мав свій характерний рівень коефіцієнта переходу в системі «грунт–рослина» в умовах імпактного впливу.

Таблиця 5 -Динаміка інтенсивності переходу важких металів у системі "грунт-рослина" в межах діапазонів токсикотолерантності

| Метал                             | Варіант      | Вміст в ґрунті, мг/кг |                            | Вміст у загальній фітомасі, мг/кг сухої речовини | Кп ф <sub>заг</sub> | Вміст у підземній фітомасі, мг/кг сухої речовини | Кп ф <sub>підз</sub> | Вміст у вегетативній фітомасі, мг/кг сухої речовини | Кн ф <sub>вгт</sub> | Вміст у генеративній фітомасі, мг/кг сухої речовини | Кп ф <sub>гир</sub> |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|
|                                   |              | Внесена кількість     | Рухомий (включно контроль) |                                                  |                     |                                                  |                      |                                                     |                     |                                                     |                     |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |              |                       |                            |                                                  |                     |                                                  |                      |                                                     |                     |                                                     |                     |
| Cd                                | 15ГДК        | 45                    | 22,9                       | 15,6                                             | 0,680               | 11,7                                             | 0,510                | 0,2                                                 | 0,009               | 3,7                                                 | 0,161               |
|                                   | 30ГДК        | 90                    | 46,4                       | 29,3                                             | 0,631               | 22,0                                             | 0,474                | 0,4                                                 | 0,009               | 6,9                                                 | 0,149               |
|                                   | 50ГДК        | 150                   | 77,1                       | 50,0                                             | 0,649               | 37,5                                             | 0,486                | 0,7                                                 | 0,009               | 11,8                                                | 0,153               |
|                                   | 100 ГДК      | 300                   | 153,1                      | 87,1                                             | 0,569               | 65,3                                             | 0,427                | 1,2                                                 | 0,008               | 20,6                                                | 0,135               |
| Pb                                | 10ГДК        | 300                   | 231,9                      | 48,6                                             | 0,210               | 36,7                                             | 0,158                | 5,0                                                 | 0,022               | 6,9                                                 | 0,030               |
|                                   | 15 ГДК       | 450                   | 347,7                      | 79,9                                             | 0,230               | 60,4                                             | 0,174                | 8,2                                                 | 0,024               | 11,4                                                | 0,033               |
|                                   | 30ГДК        | 900                   | 695,1                      | 105,0                                            | 0,151               | 79,3                                             | 0,114                | 10,8                                                | 0,016               | 14,9                                                | 0,021               |
|                                   | 50 ГДК       | 1500                  | 1158,3                     | 200,0                                            | 0,173               | 151,1                                            | 0,130                | 20,6                                                | 0,018               | 28,4                                                | 0,025               |
| Cu                                | 5 ГДК - 2003 |                       | 67,2                       | 35,0                                             | 0,521               | 23,6                                             | 0,351                | 5,2                                                 | 0,077               | 6,2                                                 | 0,093               |
|                                   | 5ГДК-2002    |                       | 102,9                      | 59,0                                             | 0,573               | 39,8                                             | 0,387                | 8,8                                                 | 0,086               | 10,5                                                | 0,102               |

|                               |              |      |        |       |       |       |       |      |       |      |       |
|-------------------------------|--------------|------|--------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| Zn                            | 5 ГДК - 2002 |      | 427,4  | 120,0 | 0,281 | 83,6  | 0,196 | 16,8 | 0,039 | 19,6 | 0,046 |
|                               | 5ГДК-2003    |      | 550,3  | 162,0 | 0,294 | 112,9 | 0,205 | 22,6 | 0,041 | 26,5 | 0,048 |
| Чорнозем типовий малогумусний |              |      |        |       |       |       |       |      |       |      |       |
| Cd                            | 15 ГДК       | 45   | 20,8   | 13,7  | 0,659 | 10,3  | 0,495 | 0,2  | 0,010 | 3,2  | 0,154 |
|                               | 30 ГДК       | 90   | 41,7   | 23,5  | 0,564 | 17,6  | 0,422 | 0,3  | 0,007 | 5,6  | 0,134 |
|                               | 50 ГДК       | 150  | 68,2   | 37,7  | 0,553 | 28,3  | 0,415 | 0,5  | 0,007 | 8,9  | 0,130 |
|                               | 100 ГДК      | 300  | 138,9  | 74,8  | 0,539 | 56,1  | 0,404 | 1,0  | 0,007 | 17,7 | 0,127 |
| Pb                            | 10 ГДК       | 300  | 212,6  | 32,4  | 0,152 | 24,5  | 0,115 | 3,3  | 0,016 | 4,6  | 0,022 |
|                               | 15 ГДК       | 450  | 319,7  | 49,5  | 0,155 | 37,4  | 0,117 | 5,1  | 0,016 | 7,0  | 0,022 |
|                               | 30ГДК        | 900  | 653,8  | 102,6 | 0,157 | 77,5  | 0,119 | 10,5 | 0,016 | 14,6 | 0,022 |
|                               | 50 ГДК       | 1500 | 1062,0 | 163,5 | 0,154 | 123,5 | 0,116 | 16,8 | 0,016 | 23,2 | 0,022 |
| Cu                            | 5 ГДК - 2002 |      | 59,5   | 28,1  | 0,472 | 18,9  | 0,317 | 4,2  | 0,070 | 5,0  | 0,084 |
|                               | 5ГДК-2003    |      | 87,6   | 44,6  | 0,509 | 30,1  | 0,344 | 6,6  | 0,075 | 7,9  | 0,090 |
| Zn                            | 5 ГДК - 2003 |      | 382,3  | 100,5 | 0,259 | 70,1  | 0,181 | 14,0 | 0,036 | 16,1 | 0,042 |
|                               | 5ГДК-2003    |      | 483,5  | 147,8 | 0,302 | 103,0 | 0,211 | 20,6 | 0,042 | 24,1 | 0,049 |



Максимальний вміст важких металів (ВМ) спостерігався у підземній фітомасі, яка містила Cd у межах від 11,7 до 65,3 мг/кг (загальна концентрація в фітомасі становила 15,6-87,1 мг/кг); Pb — від 36,7 до 151,1 мг/кг (загальна концентрація 48,6-200 мг/кг); Cu — від 23,6 до 62,9 мг/кг (загальна концентрація 35-93,4 мг/кг); Zn — від 93,6 до 149,7 мг/кг сухої речовини (загальна концентрація 120-214,8 мг/кг) на дерново-середньопідзолистому ґрунті (табл. 5).

Найнижчі рівні забруднення металами визначалися у вегетативній фітомасі, де вміст Cd становив від 0,2 до 1,2 мг/кг (із загальної концентрації 15,6-87,1 мг/кг) на дерново-середньопідзолистому ґрунті та від 0,2 до 1,0 мг/кг (із загальної концентрації 13,7-74,8 мг/кг сухої речовини). Аналогічна закономірність була зафіксована і для інших металів на обох типах ґрунтів, що досліджувалися.

#### **3.4. Екотоксична оцінка впливу Cd, Pb, Zn, Cu в системі "ґрунт-рослина"**

Забруднення агроценозів важкими металами призводить до кількісних і якісних змін, що проявляються у зниженні врожайності та погіршенні якості сільськогосподарської продукції, що, у свою чергу, негативно позначається на якості життя людини. Зменшення фітомаси (врожайності) впливає на енергетичний баланс агроєкосистеми, спричиняючи зниження накопиченої енергії. Показниками зміщення енергетичного балансу під дією забруднень є інтенсивність росту та накопичення фітомаси [12]. Пригнічення цих процесів часто супроводжується погіршенням якості агропродукції, що має потенційні ризики для здоров'я людини [2; 10] (рис. 5). Тому доцільним є встановлення взаємозв'язку між фітопродуктивністю і характеристиками важких металів.

Властивості важких металів, такі як інгібування ферментативної активності ґрунту, коефіцієнт переходу в системі "ґрунт-рослина", а також вміст рухомих форм у ґрунті, безпосередньо впливають на фітопродуктивність

тест-культури. Вплив зазначених факторів на фітопродуктивність оцінювали за допомогою коефіцієнта парної кореляції між пороговими рівнями фітотоксичності, коефіцієнтом переходу загальної фітомаси у системі "грунт-рослина", концентрацією рухомих форм металів у ґрунті та ферментативною активністю ґрунту.

За результатами кореляційного аналізу ( $r$ ) було виявлено як позитивні (прямі), так і негативні (зворотні) взаємозв'язки між порогами фітотоксичності і властивостями досліджуваних політантів (табл. 6). Значення коефіцієнтів кореляції між окремими показниками та фітопродуктивністю варіювали залежно від типу ґрунту, що свідчить про різний ступінь впливу важких металів на продуктивність ячменю ярого в умовах різних ґрунтових середовищ.

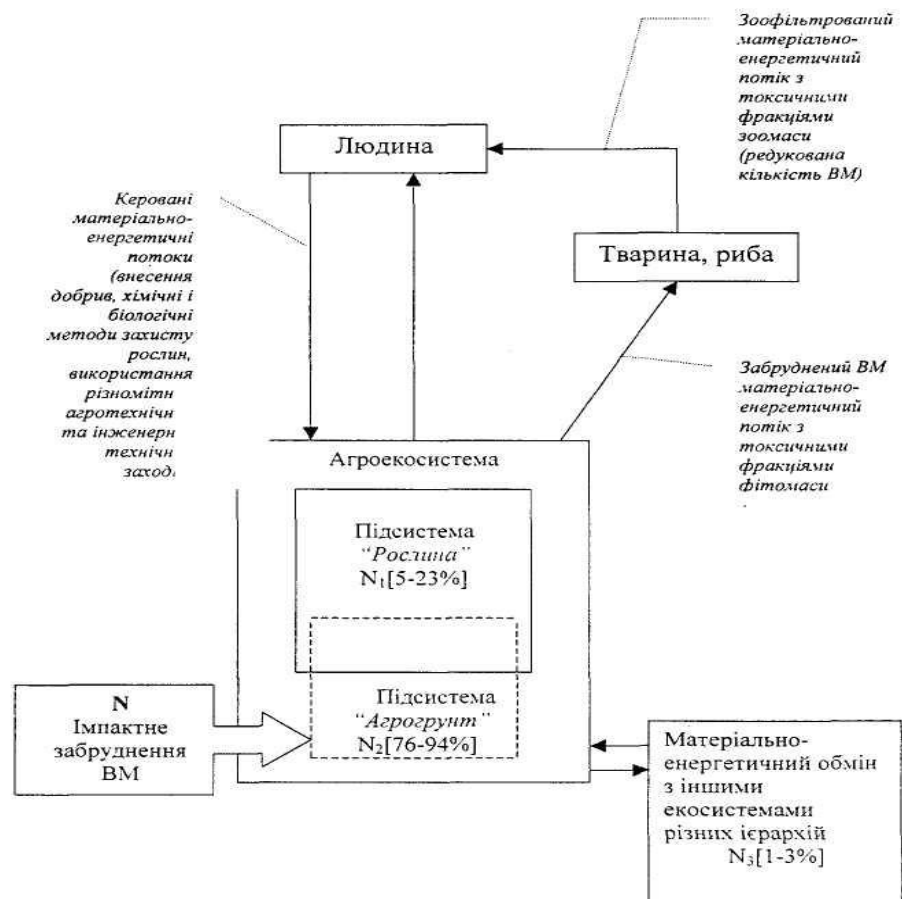


Рис. 5. Схема біогеохімічного руху важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) у системі "агроєкосистема - людина"

Таблиця 6-Вплив властивостей важких металів па фітопродукційний процес пшениці ярої

| Поріг<br>Фіто-<br>ток-<br>сичнос<br>ті,%<br>відконт<br>рою | Вміст<br>в<br>грунті<br>мг/кг | Cd                                                                           |                                                |                  | Cu                                  |                                                                              |                                                     |                       | Zn                                  |                                                                              |                                                     |                       | Pb                                  |                                                                    |                                                     |                       |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
|                                                            |                               | Кое-<br>фіці-<br>єнт<br>пере-<br>ходу<br>у<br>зага-<br>льну<br>фіто-<br>масу | Ферментативна<br>активність, %<br>від контролю |                  | Вміст<br>н<br>грун-<br>ті,<br>мг/кг | Кое-<br>фіці-<br>єнт<br>пере-<br>ходу<br>У<br>зага-<br>льну<br>фіто-<br>масу | Ферментати-<br>вна<br>активність, %<br>від контролю |                       | Вміст<br>в<br>грун-<br>ті,<br>мг/кг | Кое-<br>фіці-<br>єнт<br>пере-<br>ходу<br>у<br>зага-<br>льну<br>фіто-<br>масу | Ферментати-<br>вна<br>активність, %<br>від контролю |                       | Вміст<br>в<br>грун-<br>ті,<br>мг/кг | Коефіці-<br>єнт<br>пере-<br>ходу у<br>загальн<br>у<br>фітомас<br>у | Ферментати-<br>вна<br>активність, %<br>від контролю |                       |
|                                                            |                               |                                                                              | Полі-<br>фенол-<br>оксидаза                    | Пероксн-<br>даза |                                     |                                                                              | Полі-<br>фенол-<br>оксндаза                         | Перо-<br>кси-<br>даза |                                     |                                                                              | Полі-<br>фе-<br>нол-<br>окси-<br>даза               | Перо-<br>кси-<br>даза |                                     |                                                                    | Нолі-<br>фенол-<br>окси-<br>даза                    | Перо-<br>ксид-<br>аза |
|                                                            |                               |                                                                              |                                                |                  |                                     |                                                                              |                                                     |                       |                                     |                                                                              |                                                     |                       |                                     |                                                                    |                                                     |                       |
| 0%                                                         | 2^                            | 0,737                                                                        | 99                                             | 88               | 49                                  | 0,592                                                                        | 100                                                 | 95                    | 330                                 | 0,288                                                                        | 100                                                 | 95                    | 170                                 | 0,176                                                              | 81                                                  | 79                    |
|                                                            | 13                            | 0,538                                                                        | 54                                             | 31               | 55                                  | 0,516                                                                        | 100                                                 | 126                   | 380                                 | 0,250                                                                        | 100                                                 | 100                   | 200                                 | 0,150                                                              | 96                                                  | 72                    |
| 10%                                                        | 17                            | 0,765                                                                        | 127                                            | 111              | 60                                  | 0,617                                                                        | 100                                                 | 91                    | 370                                 | 0,324                                                                        | 100                                                 | 93                    | 210                                 | 0,238                                                              | 82                                                  | 77                    |
|                                                            | 21                            | 0,619                                                                        | 83                                             | 79               | 71                                  | 0,521                                                                        | 100                                                 | 87                    | 440                                 | 0,273                                                                        | 100                                                 | 100                   | 280                                 | 0,179                                                              | 104                                                 | 77                    |
| 50%                                                        | 70                            | 0,643                                                                        | 27                                             | 19               | 119                                 | 0,546                                                                        | 91                                                  | 85                    | 590                                 | 0,288                                                                        | 91                                                  | 90                    | (.50                                | 0,162                                                              | 73                                                  | 45                    |
|                                                            | 78                            | 0,577                                                                        | 37                                             | 36               | 135                                 | 0,481                                                                        | 93                                                  | 72                    | 650                                 | 0,262                                                                        | 100                                                 | 58                    | 700                                 | 0,150                                                              | 84                                                  | 60                    |
| 75%                                                        | 120                           | 0,583                                                                        | 30                                             | 27               | 151                                 | 0,543                                                                        | 95                                                  | 87                    | 680                                 | 0,287                                                                        | 93                                                  | 92                    | 970                                 | 0J49                                                               | 33                                                  | 8                     |
|                                                            | 130                           | 0,538                                                                        | 46                                             | 26               | 185                                 | 0,443                                                                        | 98                                                  | 87                    | 750                                 | 0,260                                                                        | 60                                                  | 33                    | 990                                 | 0,146                                                              | 40                                                  | 20                    |

|                                       |       |        |        |        |       |        |        |        |       |        |        |        |       |        |        |        |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Коефі-і-<br>єнт<br>корє-<br>ляції (г) | 0,992 | -0,968 | -0,890 | -0,881 | 0,999 | -0,887 | -0,771 | -0,854 | 0,996 | -0,470 | ^_884  | -0,721 | 0,996 | -0,681 | -0,877 | -0,981 |
|                                       | 0,993 | -0,318 | -0,619 | -0,495 | 0,999 | -0,974 | -0,566 | -0,643 | 0,997 | 0,062  | -0,786 | -0,993 | 0,999 | -0,532 | -0,900 | -0,907 |

Примітка В чисельнику знаходяться значення, отримані в умовах чорнозему типового малогумусного.

\*Коефіцієнт кореляції між фітотоксичністю та показниками ферментативною активністю ґрунту).

і)єрної«>-серес)нмті(о)золистого ґрунту, в знаменнику - в умовах токсичності метала (Кп Фзаг, вмістом метана в ґрунті.

Визначення зв'язку між властивостями важких металів (ВМ) та фітометричними показниками здійснювалося на рівнях пригнічення фітомаси ярого ячменю 0 %, 10 %, 50 % та 75 %. Кореляційний аналіз між фітопродуктивністю та обраними параметрами ВМ (зокрема вміст рухомих форм металів у ґрунті, коефіцієнт переходу у системі "ґрунт-рослина" та вплив на активність ґрунтових окидаз) показав їх важливість при дослідженні впливу ВМ на продуктивність рослин. У більшості випадків значення коефіцієнта кореляції варіювалися в діапазоні від 0,5 до 0,9 (табл. 6).

Коефіцієнт переходу відображає частку переносу полютанту із субстрату у рослину, що дозволяє прогнозувати напрямок фітопродукційних процесів та якість отриманої продукції [22, 25]. Найвищі значення кореляції між фітопродуктивністю та коефіцієнтом переходу у системі "ґрунт-рослина" спостерігалися для міді: -0,887 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та -0,974 на типовому мало гумусному чорноземі. Для кадмію відповідні коефіцієнти становили -0,968 та -0,318, тоді як для цинку — -0,470 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та 0,062 на чорноземі. Це свідчить про те, що інтенсивність переходу цинку є менш значущим фактором у фітопродуктивному процесі ячменю порівняно з міддю, яка має більший вплив.

Оскільки ферменти поліфенолоксидаза та пероксидаза беруть участь у процесах синтезу та мінералізації гумусу, їх активність є важливою складовою родючості ґрунту, що, у свою чергу, впливає на фітопродуктивність. Кореляційний аналіз підтвердив значущий вплив активності оксидоредуктаз на продуктивність рослин, найбільше виражений при забрудненні ґрунту свинцем. Зокрема, при дії свинцю коефіцієнти кореляції для поліфенолоксидази становили -0,877 на дерново-середньопідзолистому ґрунті та -0,900 на чорноземі, а для пероксидази — відповідно -0,981 та -0,907 (табл. 6).

Вміст рухомих форм металів у ґрунті виявився найбільш впливовим фактором для фітопродуктивності усіх досліджуваних металів, адже

коефіцієнти кореляції з фітопродуктивністю перевищували 0,9. Зокрема, для кадмію на дерново-середньопідзолистому ґрунті коефіцієнт кореляції становив 0,992, для свинцю — 0,996, міді — 0,999, цинку — 0,996; на чорноземі відповідно: 0,993; 0,999; 0,999; 0,997.

За ступенем впливу певної властивості на фітопродуктивність можна виділити чотири категорії металів: 1) високо небезпечні (коефіцієнт кореляції  $> 0,9$ ); 2) небезпечні ( $0,9-0,5$ ); 3) помірно небезпечні ( $0,49-0,3$ ); 4) мало небезпечні ( $< 0,3$ ). Відповідно, за впливом рухомих форм металів у ґрунті всі досліджувані елементи належать до категорії високо небезпечних, оскільки їх кореляції з фітопродуктивністю перевищували 0,9 на обох типах ґрунтів (табл. 6, 37).

За інтенсивністю переходу в системі "ґрунт-рослина" високо небезпечними є кадмій (на дерново-середньопідзолистому ґрунті) та мідь (на чорноземі типовому). Щодо впливу на активність пероксидази ґрунту до високо небезпечних відносяться свинець на обох типах ґрунтів та цинк на чорноземі. Всі метали, що вивчалися, класифікуються як небезпечні за впливом на активність поліфенолоксидази. Кадмій і мідь також належать до цієї категорії за впливом на активність пероксидази на обох типах ґрунтів, тоді як цинк — на дерново-середньопідзолистому ґрунті (табл. 8).

Таблиця 7.-Екотоксична оцінка небезпечності важких металів за впливом їх властивостей на фітопродукційний процес пшениці ярої

| Показник                           | Рівень небезпечності                              |                           |                                    |                               |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
|                                    | Високо небезпечні ( $r > 0,9$ )                   | Небезпечні ( $r$ 0,9-0,5) | Помірно небезпечні ( $r$ 0,49-0,3) | Мало небезпечні ( $r < 0,3$ ) |
| Вміст рухомих форм у ґрунті, мг/кг | <u>Cd Cu Zn</u><br>Cd, Cu, Zn,<br><u>Pb</u><br>Pb | -                         | -                                  | -                             |

|                              |                                   |                                                   |                                      |                               |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Інтенсивність переходу, Кп   | $\frac{\text{Cd}}{\text{Cu}}$     | $\frac{\text{Pb}}{\text{Cu}}$<br>Pb,              | $\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}$<br>Cd, | $\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}}$ |
| Активність поліфенолоксидази | -                                 | $\frac{\text{Cd Cu Zn}}{\text{Cd,Cu, Zn, Pb Pb}}$ | -                                    | -                             |
| Активність пероксидази       | $\frac{\text{Pb}}{\text{Zn, Pb}}$ | $\frac{\text{Cd Cu Zn}}{\text{Cd. Cu,}}$          | -                                    | -                             |

Примітка: в чисельнику знаходяться метали, які віднесені за токсичними властивостями до певного класу токсичності на дерново-середньопідзолистому ґрунті, а в знаменнику - на чорноземі типовому малогумусному.

Для здійснення порівняльної оцінки токсичності важких металів було застосовано кілька критеріїв: діапазони токсикотолерантності тест-культури, порогові концентрації забруднювачів у фітомасі за межами фітотоксичності, константи швидкості виведення рухомих форм металів із шару ґрунту глибиною 0–20 см, а також межі активності ферментів — поліфенолоксидази та пероксидази.

Одним із ключових індикаторів токсичної дії металів слугує швидкість виведення їхніх рухомих форм з орного шару ґрунту (0–20 см). Цей показник тісно пов'язаний із буферною здатністю ґрунту та описується сталою швидкості міграції металу ( $\text{рік}^{-1}$ ), яка не залежить від вихідної концентрації елемента в ґрунтовому середовищі чи тривалості експозиції. Визначення цієї константи дає змогу оцінити перспективи накопичення політанта в кореневмісному шарі ґрунту, що є необхідною умовою для комплексної оцінки токсичності металів. Найінтенсивніше зменшення концентрації рухомих форм металів у 0–20-сантиметровому шарі було зафіксовано для міді, найменше — для свинцю. Таким чином, ряд металів за швидкістю їхнього виведення можна представити наступним чином:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ .

За показниками фітотоксичності у ґрунтовому середовищі найбільш токсичним елементом виявився кадмій. Його діапазон токсикотолерантності був найвужчим і становив 9,5–156,0 мг/кг на дерново-середньопідзолистому ґрунті та 13–170 мг/кг на чорноземі. Найменшу токсичність щодо ярого ячменю продемонстрував свинець — його діапазон токсикотолерантності був найширшим: 170–1220 мг/кг на дерново-середньопідзолистому ґрунті та 200–1270 мг/кг на чорноземі. Таким чином, ряд токсичності важких металів за цим критерієм виглядає як:  $Cd > Cu > Zn > Pb$ .

Оцінюючи токсичність металів за ступенем фітотоксичної дії на рослину, встановлено, що кадмій є найбільш фітотоксичним — його порогові концентрації пригнічення фітомаси на рівнях 10, 50 та 75 % були найнижчими (13, 45, 70 мг/кг відповідно). Найменш токсичним за цим критерієм виявився цинк, який мав найвищі значення порогів пригнічення: 120, 170 та 195 мг/кг відповідно. Відповідно до цього, ряд металів за фітотоксичністю у рослинній біомасі має вигляд:  $Cd > Cu > Pb > Zn$ .

При аналізі впливу металів на ферментативну активність ґрунту було виявлено, що кадмій справляє найсильніший інгібуючий ефект. За його наявності діапазони активності поліфенолоксидази та пероксидази становили 5–45 мг/кг і 4–142 мг/кг відповідно для дерново-середньопідзолистого ґрунту, а також 8–155 мг/кг і 6,5–150 мг/кг для типового малогумусного чорнозему. У свою чергу, цинк виявився найменш токсичним щодо активності оксидаз: відповідні діапазони для поліфенолоксидази та пероксидази сягали 390–3650 мг/кг та 300–3200 мг/кг на дерново-середньопідзолистому ґрунті й 630–3800 мг/кг та 520–3400 мг/кг на чорноземі. Загальний ряд металів за ступенем інгібування ферментативної активності ґрунту визначено як:  $Cd > Cu > Pb > Zn$ .



Таблиця 8 -Екотоксична оцінка важких металів

| Показник                                                            | Величина та<br>одиниці<br>виміру<br>показника                 | Метали                     |                             |                             |                           |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|                                                                     |                                                               | Cd                         | Pb                          | Zn                          | Cu                        |
| Діапазон токсикотолерантності пшениці ярої                          |                                                               |                            |                             |                             |                           |
| •для<br>загальної<br>фітомаси                                       | Концентрація<br>рухомих<br>форм металу<br>в ґрунті,<br>мг/кг  | <u>9.6-156,5</u><br>13-170 | <u>170-1225</u><br>200-1275 | <u>330-775</u><br>380-835   | <u>49-186</u><br>55-188   |
| • для гене-<br>ративної<br>фітомаси<br>(зерна)                      |                                                               | <u>4-137</u><br>12-139     | <u>110-1175</u><br>175-1180 | <u>320-750</u><br>350-770   | <u>45-176</u><br>50-184   |
| Пороги пригнічення фітотопродуктивності, % до контролю              |                                                               |                            |                             |                             |                           |
| 0                                                                   | Концентрація<br>металу в<br>рослині,<br>мг/кг                 | 8                          | 30                          | 96                          | 28                        |
| 10                                                                  |                                                               | 14                         | 50                          | 125                         | 36                        |
| 50                                                                  |                                                               | 45                         | 105                         | 170                         | 66                        |
| 75                                                                  |                                                               | 70                         | 145                         | 196                         | 83                        |
| Ферментативна активність ґрунту                                     |                                                               |                            |                             |                             |                           |
| Полі<br>фенол-<br>оксидази                                          | Концентрація<br>рухомої<br>форми<br>металу в<br>ґрунті, мг/кг | <u>5+145</u><br>8+155      | <u>80+1211</u><br>105+1260  | <u>390+3650</u><br>630+3800 | <u>70+1150</u><br>80+1200 |
| Перокси-<br>дази                                                    |                                                               | <u>4+142</u><br>6,5+150,0  | <u>60+1070</u><br>70+1150   | <u>300+3200</u><br>520+3400 | <u>50+1050</u><br>60+1100 |
| Швидкість<br>виведення<br>рухомих<br>форм 0-20<br>см шару<br>ґрунту | Константа<br>швидкості<br>виведення                           | <u>0.6987</u><br>0,7992    | <u>0.6381</u><br>0.7193     | <u>0.9116</u><br>1.0738     | <u>1.2158</u><br>1.3410   |

Примітка: в чисельнику знаходяться величини, одержані в умовах дерново середньопідзолистого ґрунту, в знаменнику - чорнозему типового малогумусного.

Проведені дослідження засвідчили, що рівень фітопродуктивності ярої пшениці на дерново-середньопідзолистому ґрунті та типовому малогумусному чорноземі переважно визначається концентрацією рухомих форм важких металів у ґрунтовому середовищі. За результатами порівняльної екотоксичної оцінки впливу важких металів на обох типах ґрунтів згідно з показниками прямої фітотоксичності, встановлено такий градаційний ряд токсичності:  $Cd > Cu > Pb > Zn$ .

Аналіз рівня фітотоксичності важких металів у ґрунті, що визначається діапазоном токсикотолерантності ярої пшениці, дозволив виділити подібний, але дещо змінений ряд токсичності:  $Cd > Cu > Zn > Pb$ . Оцінка впливу металів на ферментативну активність ґрунту, зокрема на поліфенолоксидазу та пероксидазу, також дозволила виділити токсикологічну послідовність:  $Cd > Cu > Pb > Zn$ .

Крім того, відповідно до інтенсивності виведення рухомих форм металів із верхнього (0–20 см) шару ґрунту було виявлено інший ряд токсичності:  $Cu > Zn > Cd > Pb$ .

### **3.5. Дослідження впливу Pb, Cd, Zn, Cu на фітопродуктивність ярої пшениці в умовах імпаکتного забруднення**

У межах даного дослідження термін фітотоксичність трактується як негативний вплив хімічних речовин, зокрема важких металів, на рослини або їхні популяції. Вивчалися як індивідуальні, так і комбіновані ефекти солей Pb, Cd, Zn та Cu на окремі екземпляри та локальні популяції ярої пшениці в польових умовах і вегетаційних судинах у тепличному середовищі.

Фітотоксичність важких металів розглядалася у двох аспектах:

1. Ґрунтова фітотоксичність — вплив вмісту одного або кількох металів у ґрунті на морфометричні показники рослин;
2. Фітотоксичність у рослинах — залежність біометричних показників від рівня акумуляції металів у тканинах рослин.

У цьому розділі акцент зроблено на першому аспекті — оцінці ґрунтової фітотоксичності, яка в поєднанні з даними щодо металонакопичення в рослинних тканинах дозволяє оцінити геохімічну ємність ґрунту, здатність культури до біоаккумуляції полютантів і кумулятивну дію металів.

Оцінювання токсичної дії кожного металу здійснювалося за фітометричними критеріями, що відображають морфофізіологічний стан рослин. Експерименти проводилися за умов монометалічного імпактного забруднення у вегетаційних дослідах, де ґрунтове середовище вважалося умовно ізольованим щодо вертикальної міграції металів.

Унаслідок забруднення спостерігалось зниження фітометричних показників (загальної, генеративної фітомаси, висоти) в залежності від рівня вмісту рухомих форм металів у кореневмісному шарі. Математичне моделювання залежностей дозволило окреслити діапазони токсикотолерантності ярої пшениці щодо кожного досліджуваного металу. Верхньою межею такого діапазону вважається концентрація, при якій ще не відбувається пригнічення росту та біомаси, нижньою — рівень, що призводить до загибелі рослин.

Ці діапазони виражались у мг/кг ґрунту за вмістом рухомих форм металів. Динаміка зміни валового та рухомого вмісту металів описувалась експоненційними моделями, з урахуванням значного варіювання концентрацій залежно від металу (див. табл. 9).

Для Pb та Cd експериментальний діапазон охоплював концентрації від 10 до 100 ГДК валового вмісту. У випадку Zn та Cu, через повну загибель тест-культури вже на рівні 10 ГДК, було обрано концентрації 5 ГДК, що досліджувалися протягом трьох років (Zn – 1500 мг/кг, Cu – 500 мг/кг).

Аналіз проводився за показниками середньої висоти та біомаси рослин у межах агродемопопуляції (10 рослин на судину), з урахуванням відхилень не більше 10% від середнього значення. Для виявлення достовірності різниць між варіантами використовувався однофакторний дисперсійний аналіз із розрахунком НСР<sub>3</sub>% (табл. 9).

Кількісний показник популяції визначався як відсоткове співвідношення живих рослин до початкової кількості (10 рослин/судина) наприкінці вегетаційного періоду. Моделювання залежності фітотричних параметрів від концентрації рухомих форм металів дозволило чітко ідентифікувати повний діапазон токсикотолерантності культури щодо кожного поллютанта.

Об'єднання результатів інваріантних дослідів (за аналогічних початкових екологічних умов) дало змогу формалізувати межі експериментально встановлених концентрацій валових і рухомих форм металів за допомогою експоненційних залежностей, які охоплювали широкий спектр значень залежно від виду металу.

Таблиця 9 -Залежність висоти та фітомаси ячменю ярого від концентрації металів у ґрунті в умовах монометалічного забруднення (вегетаційний дослід)

| Метал                             | Варіант           | Концентрація,<br>мг/кг (рухома<br>форма) | Висота         |                                           |                                                | Фітомаса               |                                             |                                                        |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                   |                   |                                          | Висота<br>, см | Відхи-<br>лення від<br>серед-<br>нього, % | Висота, %<br>по відно-<br>шенню до<br>контролю | Середня<br>фітомаса, г | Чисель-<br>ність, %<br>від<br>контро-<br>лю | Фітомаса,<br>% по<br>відно-<br>шенню<br>до<br>контролю |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                   |                                          |                |                                           |                                                |                        |                                             |                                                        |
|                                   | Контро-<br>ль     |                                          | 61,95*         | 5,8-2,1                                   | 100,00                                         | 31,4                   | 100                                         | 100,00                                                 |
| Cd                                | 15ГДК             | 22,8                                     | 50,75*         | 6,7-9,5                                   | 81,90                                          | 25,3                   | 100                                         | 80,70                                                  |
|                                   | 30ГДК             | 46,3                                     | 36,15          | 8,0-9,8                                   | 58,70                                          | 18,2                   | 80                                          | 57,80                                                  |
|                                   | 50ГДК             | 77,2                                     | 24,96          | 5,3-8,2                                   | 40,60                                          | 12,3                   | 80                                          | 39,30                                                  |
|                                   | 100ГДК            | 153,2                                    | 3,3            | 6,3-8,6                                   | 5,20                                           | 1,4                    | 70                                          | 4,40                                                   |
|                                   | НСР <sub>5%</sub> |                                          | 3,47           |                                           |                                                | 1,32                   |                                             |                                                        |
| Cu                                | 5гдк-<br>2022     | 67,2                                     | 55,77          | 8,0-7,8                                   | 90,70                                          | 28,2                   | 100                                         | 89,70                                                  |
|                                   | 5гдк-<br>2023     | 102,4                                    | 49,95          | 8,5-2,3                                   | 81.22                                          | 25,2                   | 100                                         | 80,00                                                  |

|                               |                    |         |       |           |       |      |     |       |
|-------------------------------|--------------------|---------|-------|-----------|-------|------|-----|-------|
|                               | 5гдж-2024          | 173.8   | 11,33 | 9,9-8.8   | 18,42 | 5,6  | 70  | 17,60 |
|                               | HCP <sub>5</sub> % |         | 3,67  |           |       | 3,03 |     |       |
| Zn                            | 5 ГДК-2022         | 427,5   | 53,09 | 9,38-4,54 | 86,32 | 26,8 | 100 | 85,40 |
|                               | 5 ГДК-2023         | 550,4   | 49,38 | 9,69-6,82 | 80,32 | 24,7 | 100 | 79,12 |
|                               | 5 ГДК-2024         | 743,0   | 7,58  | 8,85-8,82 | 12,30 | 3,6  | 70  | 11,22 |
|                               | HCP <sub>5</sub> % |         | 4,00  |           |       | 3,95 |     |       |
| Pb                            | 10 ГДК             | 231,8   | 53,84 | 9,70-9,84 | 87,62 | 27,2 | 100 | 86,52 |
|                               | 15 ГДК             | 347,8   | 48,67 | 8,53-8,56 | 79,12 | 24,5 | 100 | 78,32 |
|                               | 30 ГДК             | 695,2   | 30,27 | 8,79-8,59 | 49,22 | 15,3 | 90  | 48,33 |
|                               | 50 ГДК             | 1158. 4 | 4,18  | 9,10+7,12 | 6,80  | 1,8  | 70  | 5,52  |
|                               | HCP <sub>5</sub> % |         | 2,67  |           |       | 2,86 |     |       |
| Чорнозем типовий малогумусний |                    |         |       |           |       |      |     |       |
| Cd                            | 15 ГДК             | 20,7    | 59,24 | 6,97+3,37 | 95,55 | 30,3 | 100 | 94,31 |
|                               | 30 ГДК             | 41,8    | 46,00 | 8,7+8,56  | 74,22 | 23,4 | 100 | 73,11 |
|                               | 50 ГДК             | 68,3    | 31,14 | 4,24+7,5  | 50,21 | 15,7 | 80  | 49,31 |
|                               | 100 ГДК            | 138,8   | 11,58 | 5,95+8,03 | 18,71 | 5,7  | 80  | 17,51 |
|                               | HCP <sub>5</sub> % |         | 3,46  |           |       | 3.47 |     |       |
| Cu                            | 5 ГДК-2022         | 59,6    | 60,26 | 5,41+6,27 | 97,21 | 30,8 | 100 | 96,10 |
|                               | 5 ГДК-2023         | 87,7    | 56,78 | 5,30+3,76 | 91,62 | 28,8 | 100 | 90,32 |
|                               | 5 ГДК-2024         | 144,4   | 30,38 | 8,52+7,92 | 49,03 | 15.5 | 70  | 48,11 |
|                               | HCP <sub>5</sub> % |         | 3,46  |           |       | 3,46 |     |       |
| Zn                            | 5 ГДК-2022         | 382,4   | 57,92 | 9,52+3,97 | 93,41 | 29,6 | 100 | 92,21 |
|                               | 5 ГДК-2023         | 483,6   | 54,25 | 3,96+9,61 | 87,51 | 27,8 | 100 | 86,71 |
|                               | 5 ГДК-2024         | 656.6   | 19,42 | 7,83+8.84 | 31,33 | 9.9  | 70  | 30.52 |

|    |                   |         |       |           |       |      |     |       |
|----|-------------------|---------|-------|-----------|-------|------|-----|-------|
|    | НСР <sub>5%</sub> |         | 3,45  |           |       | 3.46 |     |       |
| Рb | 10 ГДК            | 212,6   | 57,56 | 3,75+4,12 | 92,84 | 29,5 | 100 | 91,74 |
|    | 15 ГДК            | 319,5   | 61,6  | 5.03+2,23 | 99,35 | 31,6 | 100 | 98,42 |
|    | 30 ГДК            | 653,6   | 36,77 | 8,40+8,54 | 59,30 | 18,8 | 90  | 58,50 |
|    | 50 ГДК            | 1062, 1 | 6.88  | 9,88+4.45 | 11,10 | 3,4  | 80  | 10,21 |
|    | НСР <sub>5%</sub> |         | 3.45  |           |       | 3.46 |     |       |

Вибір експоненційної моделі апроксимації було аргументовано математично на основі аналізу кореляційних залежностей між емпіричними спостереженнями та розрахованими значеннями. Отримані коефіцієнти кореляції підтверджують високу відповідність моделі, знаходячись у межах 0,995–0,999. Додатково, враховуючи принципову неможливість повного видалення поллютантів з агросубстрату, доцільно застосовувати експоненційну функцію, при якій крива прагне до осі абсцис асимптотично. Це означає, що функція, яка описує концентрацію забруднювача у ґрунті, не досягає нульового значення, що відображає реальні біогеохімічні процеси.

Залежності між концентрацією рухомих форм важких металів у ґрунті та біомасою рослин (загальною та генеративною) були описані логарифмічними рівняннями. Для дерново-середньопідзолистого ґрунту такі залежності набули наступного вигляду:

#### **Кадмій (Cd):**

Загальна фітомаса:  $y = 53,56 \cdot \ln(x) + 6$  ( $r = 0,99$ )

Генеративна фітомаса:  $y = 59,96 \cdot \ln(x) - 9,71$  ( $r = 0,99$ )

#### **Мідь (Cu):**

Загальна фітомаса:  $y = 67,648 \cdot \ln(x) + 12,5$  ( $r = 0,97$ )

Генеративна фітомаса:  $y = 71,944 \cdot \ln(x) + 3,96$  ( $r = 0,96$ )

#### **Цинк (Zn):**

Загальна фітомаса:  $y = 63,815 \cdot \ln(x) + 14,1$  ( $r = 0,96$ )

Генеративна фітомаса:  $y = 69,058 \cdot \ln(x) + 2,798$  ( $r = 0,97$ )

#### **Свинець (Pb):**

Загальна фітомаса:  $y = 60,629 \cdot \ln(x) + 6,479$  ( $r = 0,99$ )

Генеративна фітомаса:  $y = 59,734 \cdot \ln(x) + 0,791$  ( $r = 0,99$ )

На чорноземі типовому малогумусному встановлені такі залежності:

**Кадмій (Cd):**

Загальна фітомаса:  $y = 58,757 \cdot \ln(x) + 7,282$  ( $r = 0,99$ )

Генеративна фітомаса:  $y = 62,957 \cdot \ln(x) - 7,282$  ( $r = 0,99$ )

**Мідь (Cu):**

Загальна фітомаса:  $y = 47,559 \cdot \ln(x) + 45,95$  ( $r = 0,97$ )

Установлено, що показники токсикотолерантності для металів на чорноземі переважають відповідні значення на дерново-середньопідзолистому ґрунті. Це обумовлено вищою буферною ємністю чорнозему, що забезпечує його стійкість до забруднення.

Критичні (нижні) порогові значення концентрацій, або песимуми, визначають межу, за якою спостерігається нестача елементів, що може призводити до фізіологічних порушень у рослин. Генеративна фракція фітомаси виявляє вищу чутливість до токсичного навантаження, що зумовлено її вразливістю до стресових факторів, згідно з принципами алопатичної детоксикації. Таким чином, відновлення генеративної біомаси до контрольних значень відбувається повільніше, ніж інших морфологічних показників, незалежно від типу ґрунту.

Зокрема, встановлено такі діапазони токсикотолерантності для генеративної біомаси:

**Кадмій (Cd):**

7–132 мг/кг (дерново-середньопідзолистий ґрунт)

12–139 мг/кг (чорнозем типовий)

**Мідь (Cu):**

45–177 мг/кг (дерново-середньопідзолистий)

50–183 мг/кг (чорнозем)

**Цинк (Zn):**

320–750 мг/кг (дерново-середньопідзолистий)

350–770 мг/кг (чорнозем)

**Свинець (Pb):**

110–1170 мг/кг (дерново-середньопідзолистий)

175–1180 мг/кг (чорнозем типовий)

Аналізуючи вказані діапазони, можна дійти висновку, що параметри токсикотолерантності відображають асиметричну амплітуду чутливості культури до дії металів. У випадку мікроелементів, таких як цинк та мідь, зона дефіциту та зона надлишку знаходяться ближче одна до одної, що свідчить про вузький інтервал толерантності. Натомість для кадмію і свинцю, які можуть мати роль ультрамікроелементів, але не є життєво необхідними у високих концентраціях, ці межі значно ширші.

Порогове значення токсикотолерантності, при якому не спостерігається змін морфологічних параметрів рослин (тобто фітометричні характеристики залишаються на контрольному рівні), може частково вказувати на фізіологічну потребу рослини у відповідному елементі.

Таблиця 10.-Діапазони токсикологічної толерантності ячменя ярого по відношенню до важких металів при монометалічному імпактному забрудненні

|                           | Концентрація в ґрунті, мг/кг (рухома форма) |         |         |          |                               |        |         |          |
|---------------------------|---------------------------------------------|---------|---------|----------|-------------------------------|--------|---------|----------|
|                           | Дерново-середньопідзолистий ґрунт           |         |         |          | Чорнозем типовий малогумусний |        |         |          |
|                           | Cd                                          | Cu      | Zn      | Pb       | Cd                            | Cu     | Zn      | Pb       |
| Висота, загальна фітомаса | 9,6-157                                     | 495-186 | 335-775 | 170-1225 | 14-175                        | 55-188 | 380-835 | 200-1275 |
| Генеративна фітомаса      | 4-138                                       | 45-178  | 325-755 | 115-1170 | 12-138                        | 50-184 | 350-775 | 175-1189 |

Оскільки біофільність хімічних елементів визначається особливостями фізіологічної будови рослин і специфікою окремих культур, можна з певною ймовірністю стверджувати, що в умовах дослідження потреба ярого ячменю в мідних сполуках є нижчою порівняно з цинковими. Це підтверджується



порівнянням нижніх меж токсикотолерантності: для міді ці значення становили 49 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті та 55 мг/кг — у типовому чорноземі, тоді як для цинку відповідні показники були значно вищими — 330 мг/кг і 380 мг/кг відповідно.

Серед вивчених металів свинець виявився найменш фітотоксичним, ймовірно, через обмежену здатність до міграції у системі "ґрунт–рослина". Так, при його концентраціях 170 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті та 200 мг/кг у чорноземі не спостерігалось помітних морфологічних змін у рослин, що, очевидно, зумовлює широкий екологічний спектр його дії та високий рівень токсикотолерантності.

Оцінювання токсичної дії металів у межах повного діапазону концентрацій токсикотолерантності здійснювалося за динамікою змін фітометричних показників на різних відрізках логарифмічних кривих, що відповідають рівням пригнічення росту та фіт омаси на 0%, 10%, 50%, 75% і 100% (див. табл. 11).

Таблиця 11.-Пороги фітотоксичності важких металів (за рухомими формами) по відношенню до ярої пшениці

| Показник                          | Концентрація у ґрунті рухома форма), мг/кг |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   | Метали                                     |       |       |       |       |       |       |       |
|                                   | Cd                                         |       | Cu    |       | Zn    |       | Pb    |       |
|                                   | Ф заг                                      | Ф гнр | Ф заг | Ф гнр | Ф заг | Ф гнр | Ф заг | Ф гнр |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                                            |       |       |       |       |       |       |       |
| Поріг 0% пригнічення              | 9,6                                        | 5     | 49    | 46    | 332   | 320   | 170   | 110   |
| Поріг 10% пригнічення             | 16                                         | 13    | 62    | 57    | 372   | 360   | 210   | 190   |
| Поріг 50% пригнічення             | 72                                         | 54    | 118   | 114   | 592   | 460   | 650   | 570   |

|                               |     |     |     |     |     |     |      |      |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Поріг 75% пригнічення         | 122 | 93  | 152 | 144 | 683 | 660 | 970  | 890  |
| Поріг летальності             | 157 | 136 | 186 | 178 | 772 | 750 | 1220 | 1170 |
| Чорнозем типовий малогумусний |     |     |     |     |     |     |      |      |
| Поріг 0% пригнічення          | 14  | 13  | 56  | 52  | 382 | 340 | 200  | 180  |
| Поріг 10% пригнічення         | 22  | 22  | 72  | 66  | 440 | 400 | 280  | 220  |
| Поріг 50% пригнічення         | 77  | 66  | 136 | 127 | 650 | 610 | 700  | 610  |
| Поріг 75%) пригнічення        | 130 | 111 | 186 | 162 | 750 | 720 | 990  | 910  |
| Поріг летальності             | 170 | 139 | 188 | 184 | 830 | 770 | 1270 | 1180 |

Примітка:  $\Phi_{\text{заг}}$  - загальна фітомаса,  $\Phi_{\text{гнр}}$  - генеративна фітомаса.

За концентраційними показниками, які відображають токсичність (зокрема при 10%, 50% та 75% зниженні висоти та фітомаси), досліджувані важкі метали розміщуються у тій самій послідовності, що й за критичними межами діапазону токсикотолерантності. Винятком є цинк, що має відносно високе значення нижнього порогу токсичної дії, що, ймовірно, зумовлено його високою біофільністю.

Кадмій демонструє найнижчі порогові значення токсичності, що свідчить про його широкий діапазон токсикотолерантності та мінімальний нижній поріг впливу. Зокрема, при 10% та 50% пригніченні росту та сумарної фітомаси, концентрація Cd становила відповідно 17 та 70 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті та 21 і 78 мг/кг у типовому чорноземі (табл. 11). Для міді та цинку відповідні порогові значення становили: 60 і 370 мг/кг (при 10% пригніченні), 119 і 590 мг/кг (при 50%) та 151 і 680 мг/кг (при 75%) у дерново-середньопідзолистому ґрунті; а також 71 і 440 мг/кг (10%), 135 і 650 мг/кг (50%) та 185 і 750 мг/кг (75%) у типовому мало гумусному чорноземі.

Найвищу фітотоксичність проявляв свинець: порогові концентрації, що спричиняли зниження загальної фітомаси на 10%, 50% та 75%, становили відповідно 210, 650 і 970 мг/кг для дерново-середньопідзолистого ґрунту та 280, 700 і 990 мг/кг для чорнозему. Порядок розміщення металів за ступенем токсичності щодо генеративної фітомаси був ідентичним до їхнього впливу на загальну фітомасу. Проте, слід зазначити, що порогові значення для генеративної фракції були нижчими, що свідчить про підвищену чутливість репродуктивних органів рослин до дії токсичних елементів.

Так, для кадмію 10% поріг зниження загальної фітомаси відповідав концентрації 17 мг/кг рухомих форм металу, тоді як для генеративної маси — 12 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті. У випадку забруднення міді: при 50% пригніченні загальної фітомаси порогове значення становило 135 мг/кг, а для генеративної маси — 128 мг/кг у типовому малогумусному чорноземі. Подібну закономірність виявлено і для свинцю та цинку на обох ґрунтових типах.

З огляду на практичну значущість дослідження фітотоксичної дії металів, особливої уваги набуває питання можливості діагностики ґрунтового забруднення за фітометричними показниками. З цією метою доцільним є встановлення валового вмісту металів у ґрунті — тобто загальної кількості елементів, що накопичуються внаслідок антропогенного навантаження та спричиняють зниження фітопродуктивної здатності ярого ячменю, а отже, і зменшення урожайності.

Оцінка валового вмісту металів у ґрунтовому середовищі дозволяє спрогнозувати ймовірний рівень зниження біомаси, тоді як зворотній підхід — аналіз рівня фітопродуктивного пригнічення — може бути використаний для визначення вмісту токсичного елементу. Це, у свою чергу, створює передумови для екологічної оцінки придатності ґрунтів до вирощування сільськогосподарських культур (табл. 12).

Таблиця 12.-Пороги фітотоксичності важких металів (за валовим вмістом) по відношенню до ячменя ярого

| Поріг<br>зниження<br>фітомаси, %  | Cd                                                |                                                      | Cu                                                |                                                      | Pb                                                |                                                      | Zn                                                |                                                      |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                                   | Валовий вміст в ґрунті, мг/кг                     |                                                      | Валовий вміст в ґрунті, мг/кг                     |                                                      | Валовий вміст в ґрунті, мг/кг                     |                                                      | Валовий вміст в ґрунті, мг/кг                     |                                                      |
|                                   | При порозі фітотоксичності для загальної фітомаси | При порозі фітотоксичності для генеративної фітомаси | При порозі фітотоксичності для загальної фітомаси | При порозі фітотоксичності для генеративної фітомаси | При порозі фітотоксичності для загальної фітомаси | При порозі фітотоксичності для генеративної фітомаси | При порозі фітотоксичності для загальної фітомаси | При порозі фітотоксичності для генеративної фітомаси |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |
| 10                                | 29                                                | 24                                                   | 335                                               | 325                                                  | 404                                               | 334                                                  | 1076                                              | 1026                                                 |
| 50                                | 135                                               | 100                                                  | 435                                               | 420                                                  | 825                                               | 735                                                  | 1326                                              | 1294                                                 |
| 75                                | 214                                               | 176                                                  | 475                                               | 464                                                  | 1255                                              | 1135                                                 | 1435                                              | 1440                                                 |
| Чорнозем типовий мало гумусний    |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |                                                   |                                                      |
| 10                                | 55                                                | 43                                                   | 415                                               | 404                                                  | 475                                               | 415                                                  | 1252                                              | 1200                                                 |
| 50                                | 175                                               | 145                                                  | 495                                               | 484                                                  | 1000                                              | 920                                                  | 1464                                              | 1410                                                 |
| 75                                | 275                                               | 226                                                  | 525                                               | 517                                                  | 1410                                              | 1253                                                 | 155                                               | 1510                                                 |

### Моделювання фітотоксичної дії важких металів у ґрунтах різних типів

Застосування імітаційного моделювання дало змогу кількісно оцінити граничні рівні фітотоксичної дії металів, що накопичуються в ґрунтовому середовищі. Зокрема, було встановлено, що 10% зниження загальної фітомаси відбувається за умови внесення до дерново-середньопідзолистого ґрунту кадмію в концентрації 28 мг/кг, свинцю — 400 мг/кг, міді — 330 мг/кг, цинку

— 1075 мг/кг. У той час як для типового чорнозему відповідні критичні рівні становлять 50, 470, 410 та 1250 мг/кг ґрунту.

Половинне пригнічення генеративної біомаси зафіксовано при внесенні до дерново-середньопідзолистого ґрунту Cd — 100 мг/кг, Pb — 730 мг/кг, Cu — 420 мг/кг, Zn — 1290 мг/кг. Для малогумусного чорнозему ці показники відповідно дорівнювали 140, 900, 480 та 1410 мг/кг ґрунту.

У випадках імпактного забруднення важкими металами (ВМ) першочерговим завданням є якісне оцінювання їхньої фітотоксичності, що передбачає встановлення наявності потенційно токсичного елементу. У цьому контексті важливе значення має візуальна діагностика надлишку або дефіциту мікроелементів, яка традиційно використовується в агрохімічному аналізі, зокрема для орієнтовної оцінки рівня забруднення.

У ході дослідження ідентифіковано характерні морфологічні ознаки токсичного впливу окремих металів на рослини (див. табл. 12). Для кадмію встановлено, що типовими симптомами надлишку були пожовтіння верхівок листків та численні прояви хлорозу; вони спостерігалися за вмісту елементу 41,7 мг/кг у чорноземі та 46,7 мг/кг — у дерново-середньопідзолистому ґрунті. Надмірне накопичення свинцю проявлялось у формі пригнічення розвитку кореневої системи, що супроводжувалося потемнінням і відмиранням коренів. Мідь спричиняла появу некротичних утворень на коренях і зміну їх забарвлення на коричневе за концентрацій 87,6 мг/кг (чорнозем) та 102,9 мг/кг (дерново-середньопідзолистий ґрунт). У випадку з цинком типовим симптомом токсичності було почервоніння країв листових пластинок, яке виникало при вмісті 483,5 мг/кг у чорноземі та 550,3 мг/кг у дерново-середньопідзолистому ґрунті (табл. 12) [23].

Окрему увагу приділено вивченню фітотоксичності комбінованої дії металів (Cd, Pb, Zn, Cu), що проводилося в польових умовах за наявності імпактного навантаження. З метою порівняльної оцінки токсичності суміші металів та окремих їхніх компонентів (з урахуванням можливого синергізму) використовували сумарну концентрацію рухомих форм кожного з елементів,

частка яких у загальній сумі була попередньо відома. Біометричні показники, такі як висота рослин та їх загальна фітомаса, визначали у межах агродемопопуляції, яка представляла сукупність особин на ділянці з певною концентрацією ВМ (табл. 13).

Таблиця 13.-Залежність висоти та фітомаси ячменю ярого від концентрації металів у ґрунті в умовах мультиметалічного забруднення (польовий дослід)

| Варіант                           | Концентрація рухомих форм в ґрунті, мг/кг (суміш металів) | Висота |                              | Загальна фітомаса, % від контролю |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------|------------------------------|-----------------------------------|
|                                   |                                                           | см     | %, по відношенню до контролю |                                   |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                                                           |        |                              |                                   |
| Контроль                          | 3,73                                                      | 69,0   | 100,0                        | 100,0                             |
| 0,5 ГДК                           | 79,23                                                     | 69,0   | 100,0                        | 116,0                             |
| 1 ГДК                             | 154,72                                                    | 64,3   | 93,0                         | 92,0                              |
| 5 ГДК                             | 758,68                                                    | 0,0    | 0,0                          | 0,0                               |
| НСР <sub>5%</sub>                 |                                                           | 1,10   |                              |                                   |
| Чорнозем типовий малогумусний     |                                                           |        |                              |                                   |
| Контроль                          | 8,33                                                      | 70,0   | 100,0                        | 100,0                             |
| 0,5 ГДК                           | 75,42                                                     | 67,2   | 96,0                         | 94,0                              |
| 1 ГДК                             | 142,51                                                    | 64,4   | 92,0                         | 90,1                              |
| 5 ГДК                             | 679,22                                                    | 28,0   | 40,0                         | 30,0                              |
| НСР <sub>5%</sub>                 |                                                           | 1,43   |                              |                                   |

Встановлено межі токсикотолерантності до суміші металів за показниками висоти та загальної фітомаси рослин. Для дерново-середньопідзолистого ґрунту ці значення варіювали в межах 69,2–660,0 мг/кг, а для чорнозему типового — 80–1110 мг/кг (табл. 14).

Аналогічно до ситуації із селективним імпа́ктним забрудненням, логарифмічна залежність, що характеризує межі токсикотолерантності

стосовно генеративної фітомаси, демонструє зсув кривої вправо. Це вказує на зниження діапазонів толерантності порівняно з показниками висоти та загальної фітомаси: 62–650 мг/кг для дерново-середньопідзолистого ґрунту та 70–900 мг/кг для чорнозему типового. Така динаміка обумовлена вищою чутливістю генеративної частини біомаси до дії стресового чинника — імпактного забруднення.

Формули, що описують зміну висоти, загальної та генеративної фітомаси на дерново-середньопідзолистому ґрунті, мають такий вигляд:

- для висоти:  $y = 90,67\ln(x) + 1,6$ , кореляційний коефіцієнт  $r = 0,896$ ;
- для загальної фітомаси:  $y = 90,13\ln(x) + 4,222$ ,  $r = 0,95$ ;
- для генеративної фітомаси:  $y = 87,34\ln(x) - 6,55$ ,  $r = 0,98$ .

На чорноземі типовому залежності мали наступний вигляд:

- для висоти:  $y = 53,56\ln(x) + 44,0$ ,  $r = 0,95$ ;
- для загальної фітомаси:  $y = 57,56\ln(x) + 40,74$ ,  $r = 0,95$ ;
- для генеративної фітомаси:  $y = 64,59\ln(x) + 31,071$ ,  $r = 0,98$ .

Таблиця 14. Пороги пригнічення росту і накопичення фітомаси при мультиметалічним забрудненні

|                                   | Концентрація суми рухомих форм у ґрунті, мг/кг |                      |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|
|                                   | Загальна фітомаса,<br>висота                   | Генеративна фітомаса |
| Дерново-середньопідзолистий ґрунт |                                                |                      |
| Поріг 0%<br>пригнічення           | 69,3                                           | 45                   |
| Поріг 10%<br>пригнічення          | 100,0                                          | 56                   |
| Поріг 50%<br>пригнічення          | 300,0                                          | 245                  |

|                               |        |     |
|-------------------------------|--------|-----|
| Поріг 75% пригнічення         | 500,0  | 426 |
| Поріг летальності             | 660,0  | 626 |
| Чорнозем типовий малогумусний |        |     |
| Поріг 0% пригнічення          | 80,0   | 56  |
| Поріг 10% пригнічення         | 130,0  | 100 |
| Поріг 50% пригнічення         | 460,0  | 400 |
| Поріг 75% пригнічення         | 790,0  | 640 |
| Поріг летальності             | 1110,0 | 850 |

Результаті вищої геохімічної буферної здатності типового малогумусного чорнозему, граничні концентрації, що викликають фітотоксичний ефект, зокрема летальні наслідки для тестової культури, були вищими порівняно з дерново-середньопідзолистим ґрунтом.

Так, для дерново-середньопідзолистого ґрунту рівні токсичного впливу, що знижували загальну фітомасу та висоту рослин на 0%, 10%, 50% та 75%, відповідали концентраціям 69,2; 100; 300; 500 мг/кг відповідно. На чорноземі типовому аналогічні порогові значення були вищими — 80; 130; 460; 790 мг/кг (див. табл. 14).

Варто відзначити факт стимуляції росту на дерново-середньопідзолистому ґрунті при внесенні суміші важких металів у концентрації 0,5 ГДК (79,22 мг/кг). За цієї концентрації висота рослин досягала 100% від контрольного рівня, тоді як загальна фітомаса перевищувала контрольний показник на 16%.

Для аналізу синергічного ефекту було виконано порівняння прямих ліній, побудованих за трьома рівнями токсикотолерантності — 10%, 50% та 100% пригнічення росту і фітомаси, як для окремих металів, так і для їх суміші.



На дерново-середньопідзолистому ґрунті пряма залежності між концентрацією суміші металів та показниками висоти і загальної фітомаси знаходилася між аналогічними залежностями для рухомих форм Cu, Cd, Pb та Zn. Це свідчить про те, що сумарна дія металів на врожайність ярого ячменю була слабшою, ніж для Cd і Cu, але сильнішою, ніж для Pb і Zn [1]. Аналогічну тенденцію спостерігали й на чорноземі типовому.

Сумісна дія важких металів може проявлятися через різні механізми токсичності: адитивний ефект (сумарний вплив окремих компонентів), потенційований ефект (посилення токсичної дії), нигілятивний ефект (зменшення загальної токсичності) та дивергентний ефект (зміна характеру дії, незалежно від рівня токсичності) [1].

В контексті токсичної взаємодії полютантів особливої уваги заслуговує явище синергізму — взаємодії, результат якої не є простою сумою окремих дій, а формується як нова якісна реакція системи, що може значно посилювати токсичний ефект за рахунок сукупної дії речовин. Такий підхід частково охоплює поняття потенціювання, нигіляції та дивергенції, а терміни "синергізм" і "адитивна дія" разом можуть описати увесь спектр реакцій організму на комплексне забруднення.

Синергетичні ефекти можуть змінюватися залежно від етапу дії: початково нагадувати адитивні реакції згідно з законом мінімуму Лібіха (L-системи), а згодом — зумовлювати якісно нові наслідки відповідно до загальних принципів функціонування системи "організм–середовище". Серед них: закон сукупної дії факторів (фізіологічний закон), закон нерівнозначності впливу факторів на різні функції, правило фазової відповіді: від тимчасового гомеостазу → через гормезис → до пригнічення → і загибелі; закон Боуліча ("все або нічого") та закон Вебера–Фехнера, що описує суб'єктивне сприйняття змін інтенсивності впливу [7].

Проведено порівняльну оцінку фітотоксичного впливу важких металів на продуктивність ярої пшениці. Визначено діапазони токсикотолерантності культури до кожного елемента. На дерново-середньопідзолистому ґрунті: Cd

— 9,5–156,0 мг/кг; Cu — 49–185 мг/кг; Zn — 330–770 мг/кг; Pb — 170–1220 мг/кг. На чорноземі типовому: Cd — 13–170 мг/кг; Cu — 55–189 мг/кг; Zn — 380–830 мг/кг; Pb — 200–1270 мг/кг рухомих форм металів.

За ступенем фітотоксичності встановлено наступний ряд важких металів:  $Cd > Cu > Zn > Pb$ .

Також встановлено, що на дерново-середньопідзолистому ґрунті рівні 10%, 50%, 75% пригнічення фітопродуктивності спричиняли: для Cd — 17, 70, 120 мг/кг; Cu — 60, 119, 151 мг/кг; Zn — 370, 590, 680 мг/кг; Pb — 210, 650, 970 мг/кг. На чорноземі типовому аналогічне пригнічення спостерігалось при: Cd — 21, 78, 130 мг/кг; Cu — 70, 135, 185 мг/кг; Zn — 440, 650, 750 мг/кг; Pb — 280, 700, 990 мг/кг.

Виявлено, що генеративна частина рослин (зерно) більш чутлива до токсичного впливу металів, ніж загальна біомаса.

Доведено, що геохімічна буферність типового малогумусного чорнозему перевищує аналогічний показник дерново-середньопідзолистого ґрунту. Це безпосередньо впливає на рівень фітотоксичності Cd, Cu, Zn та Pb за умов моно- та мультиметалевого забруднення, а також визначає ширину діапазонів токсикотолерантності.

Під впливом багатокомпонентного металевого навантаження межі толерантності рослин на дерново-середньопідзолистому ґрунті сягали 69–660 мг/кг, тоді як на чорноземі типовому — 80–1110 мг/кг.

## **4. ОХОРОНА ПРАЦІ**

14 жовтня 1992 року Верховною Радою України був прийнятий Закон України "Про охорону праці". Цей закон визначає основні положення щодо реалізації конституційного права громадян на охорону їх життя і здоров'я в процесі трудової діяльності, регулює за участю відповідних державних органів відносин між власником підприємства, установи і організації або уповноваженим органом і працівником в питань безпеки, гігієни праці та виробничого середовища і встановлює єдиний порядок організації охорони праці в Україні.

Дія Закону поширюється на всі підприємства, установи і організації незалежно від форм власності та видів їх діяльності на усіх громадян, які працюють, а також залучені до праці на цих підприємствах. Керівництво охороною праці і відповідальність за загальний стан техніки безпеки і виробничої санітарії на виробництві накладаються на їх керівників і замісників. Адміністрація підприємства несе повну відповідальність за нещасні випадки на виробництві і професійні захворювання за розпорядженням дії або бездіяльності, які порушують законодавство по охороні праці.

Кожен працівник при відборі проб ґрунту повинен знати і безпосередньо виконувати правила і норми техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні робіт. Дотримання правил техніки безпеки і виробничої санітарії забезпечує безпеку людей і високу продуктивність праці робітників.

### **4.1. Заходи по попередженню травматизму**

При ручному копанні землі великі вимоги приділяються до якісної підготовки інструменту. Лопата повинна бути добре загостреною, щільно насадженою на ручку. Ручка виготовляється прямою, без сучків, відшліфовується. Довжина ручки лопати підбирається у відповідності до

росту працюючого. При піших переходах і транспортуванні у транспорті робочу частину лопати поміщають в чохол, або обгортають бавовняно - паперовою тканиною.

Забороняється залишати лопату після роботи лежачи на землі, так як можна поранитись ріжучою частиною. Лопата повинна бути встромлена в землю робочою частиною.

Під час роботи відстань між працюючими повинна бути не менше за 3 м.

Працюючим необхідно видати спецодяг:

1. Кирзові або гумові чоботи, термін заміни 2 роки.
2. Бавовняно - паперовий костюм, термін заміни 1 рік.
3. Захисні рукавиці, термін заміни 1 раз в 1 місяць. Копання землі вручну відкоситься до другої категорії важкості робіт. Комфортні умови метеорологічних умов для цієї категорії важкості такі:

температура повітря -  $t_{п} - 15 - 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

швидкість руху повітря -  $V - 0,3 - 0,4 \text{ м/с}$ ,

відносна вологість повітря - 40 - 80 %..

Не дозволяється працювати при сильній зливі, вітрі швидкістю більше 12 м/с, при обмеженій видимості.

При закладанні пробних площ виконуються наступні види робіт:

- промірювання і прорубування візирів,
- виготовлення і встановлення стовпів.

При прорубуванні візирів слід дотримуватись наступних правил техніки безпеки:

- перед початком роботи детально оглянути всі необхідні інструменти і переконатись у їх справності, - сокири повинні триматись на топорищі надійно,
- при рубці підросту і підліску необхідно бути обачним.

При промірі візирів необхідно дотримуватись наступних правил:

- мірну стрічку при переходах носити у скрученому вигляді,

- мірні шпильки носити в руці,
- обробку пікетних стовпчиків проводити тільки на твердій основі.

#### **4.2. Стан гігієни праці та виробничої санітарії**

Гігієна праці вивчає дію на організм людини метеорологічних факторів, до шуму, вібрації, забрудненості повітря, а також склад і гігієнічну ефективність санітарно - технічних споруд і установ. Для уникнення шкідливих умов і створення безпеки і нормальних санітарно - гігієнічних умов на робочих місцях повинні проводитися наступні заходи:

- механізація і автоматизація процесів,
- правильне ведення технологічних процесів і виконання технологічних режимів,
- систематичні заміри повітряного середовища і освітлення.

До шкідливих факторів, які негативно впливають на організм людини можна віднести:

- загазованість та запыошеність,
- підвищений рівень шуму та вібрації,
- недостатня освітленість.

#### **4.3 Протипожежна безпека**

До протипожежної техніки відносяться ручні та механізовані прилади, апарати, агрегати і машини - для гасіння пожеж водою і хімічними засобами.

До ручних пристроїв для гасіння пожеж відносять гідропульт -відро, рукави, рукавні з'єднання і ін. Гідропульт - відро застосовується для гасіння пожеж шляхом подачі води через рукав у вигляді потоку.

До механізованих агрегатів, що застосовуються для гасіння пожеж водою, відносяться переносні мотопомпи, автонасоси, автоцистерни та ін.

При гасінні пожеж хімічними засобами застосовуються переносні і стаціонарні прилади і агрегати.

Для запобігання пожежі на території заповідника необхідний куток, де б зберігалися необхідні обладнання і прилади для гасіння. Тут повинні бути пісок, лопата, відро, вогнегасник.

Пожежний зв'язок і сигналізація здійснюється технічними засобами зв'язку:

телефоном, радіо, електричною пожежною сигналізацією різних видів, простими засобами зв'язку.

При виникненні пожежі необхідно негайно повідомити людей, які знаходяться поблизу цієї території і центральний пункт пожежного зв'язку.

При гасінні пожежі робітники повинні діяти швидко, дисципліновано і оперативно. Від цього буде залежати обсяг пошкодженої території і матеріальні збитки.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено закономірності поведінки важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) у системі «грунт-рослина» в умовах Полісся та Лісостепу за впливу імпактного забруднення. Доведено, що застосування балансового підходу до вивчення імпактного забруднення агроценозів є необхідною основою для дослідження міграції полютантів у системі «грунт-рослина».
2. Проведено порівняльний аналіз впливу важких металів на фітопродуктивність ярого зерна пшениці. Визначено діапазони токсикотолерантності пшениці щодо кожного металу: Cd — 9,5–156,0 мг/кг; Cu — 49–185 мг/кг; Zn — 330–770 мг/кг; Pb — 170–1220 мг/кг для дерново-середньопідзолистого ґрунту, а також Cd — 13–170 мг/кг; Cu — 55–189 мг/кг; Zn — 380–830 мг/кг; Pb — 200–1270 мг/кг для рухомих форм металів у типовому малогумусному чорноземі. Визначено ступені фітотоксичності металів у ґрунті за наступним порядком: Cd > Cu > Zn > Pb.
3. Визначено концентрації Cd, Cu, Zn, Pb у фітомасі та її складових, які викликають 10 %, 50 % та 75 % зниження фітопродуктивності ярого зерна пшениці. Виявлено, що найбільш виражене пригнічення накопичення фітомаси відбувається у генеративній (зерновій) частині порівняно з загальною масою рослини.
4. Зафіксовано закономірність нерівномірного розподілу Cd, Cu, Zn, Pb у різних фракціях фітомаси в умовах імпактного забруднення: вміст металів зменшується в порядку підземна частина > генеративна (зерно) > вегетативна (солома).
5. Визначено коефіцієнти переходу важких металів до загальної фітомаси ярого зерна пшениці за різних рівнів забруднення ґрунту: для дерново-середньопідзолистого ґрунту — Cd 0,57–0,68; Cu 0,52–0,57; Zn 0,28–

0,29; Pb 0,15–0,23; для типової малогумусної чорноземної ґрунту — Cd 0,54–0,66; Cu 0,45–0,51; Zn 0,26–0,30; Pb 0,15–0,16. За ступенем інтенсивності поглинання металів ячменем ярим простежується ряд: Cd > Cu > Zn > Pb.

6. Підтверджено діапазони токсикотолерантності ярого зерна пшениці щодо кожного металу у двох типах ґрунтів: дерново-середньопідзолистому (Cd 9,5–156,0 мг/кг; Cu 49–185 мг/кг; Zn 330–770 мг/кг; Pb 170–1220 мг/кг) та типовому малогумусному чорноземі (Cd 13–170 мг/кг; Cu 55–189 мг/кг; Zn 380–830 мг/кг; Pb 200–1270 мг/кг).
7. Виявлено, що пригнічення накопичення фітомаси є більш вираженим у генеративній (зерновій) фракції порівняно з загальною масою рослини.
8. Продемонстровано, що геохімічна ємність типової малогумусної чорноземної ґрунту є більшою за показники дерново-середньопідзолистого ґрунту, що безпосередньо корелює з фітотоксичним впливом Cd, Cu, Zn, Pb при одно- та мультиметалічному імпактному забрудненні, а також з величинами діапазонів токсикотолерантності рослин.



## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агроекологія: Теорія та практику. / За ред. В.М. Писаренка. – Полтава: Інтерграфіка, 2003. – 318с.
3. Атаманчук П.С., Мендерецький В.В., Панчук О.П., Чорна О.Г. Безпека життєдіяльності та охорона праці (Практичний курс): Навчальний посібник. – Кам'янець-Подільський: "Думка", 2010. – 152 с.
4. Білявський Г.О., Бутченко Л.І., Навроцький В.М. Основи екології: Теорія та практикум. – К.: Лібра, 2002.
5. Волошин В.В. Проблеми сталого розвитку України. – К.: Вид-во «БМТ», 1998.
6. Данилишин Б. М., Дорогунцов С. І., Міщенко В. С. Природно-ресурсний потенціал сталого розвитку України. – К. : ЗАТ «ШЧ ЛАВА», 1999. – 86 с.
7. Джигерей В.С. та ін. Безпека життєдіяльності. Практичні заняття – Львів: Афіша, 2000. – 251 с.
8. Дідур І. Екологічний вплив багаторічних трав на зміну структур ґрунту / І. Дідур, О. Ткачук // Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства: матеріали III міжнародної наукової практичної конференції. 24 - 25 березня 2016 р. Ч. 1. - Тернопіль: Крок, - С. 2 – 265
9. Дідух Я.П., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Класифікація екосистем – імператив національної екомережі (ECONET) України // Український ботанічний журнал. – 2000. – Т. 58. – № 4. – С. 393-403. 50
10. Довідник з агролісомеліорації / П. С. Пастернак, В. І. Коптєв, О. М. Недашківський [та ін.] / За ред. П. С. Пастернака. – 2-е вид., перероб. і доп. – К. : Урожай, 1988. – 288 с.
11. Екологічна безпека агропромислового виробництва: монографія / за наук. ред. О.І. Фурдичка і А.Л. Бойка. – К.: ДІА, 2013. – 416с.
12. Екологічна безпека Вінниччини. Монографія / За заг. Ред. О.В. Мудрака. – Вінниця: ВАТ «Міська друкарня», 2008. – 456с.

13. Екологічна енциклопедія: у 3 т. / Редколегія: А. В. Толстоухов (гол. ред.) та ін. – К. : ТОВ «Центр екологічної освіти та інформації», 2008. – Т. 3: ОЯ. – 472 с.
14. Желібо Є.П., Заверуха Н.М., Зацарний В.В. Безпека життєдіяльності: навч. посіб. / За ред. Є.П. Желібо. 4-е вид. – К.: Каравела, 2005. – 344 с.
15. Заповідники і національні природні парки України // Мінекобезпеки України. – К.: Вища школа, 1999.
16. Злобін Ю.А., Кочубей Н.В. Загальна екологія. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2003.
17. Качан Є. П. Розміщення продуктивних сил і регіональна економіка: навчальний посібник / Ред. Є. П. Качан. – К. : Юридична книга, 2005. – 704 с.
18. Клименко М.О., Лико Д.В., Лико С.М. Покращення екологічного стану ґрунтів Західного Полісся шляхом застосування комплексних меліорантів // Збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. – Вінниця, 2011. – С. 1–4.<http://eco.com.ua>
19. Клименко Т.К., Кармазіна В.В. Вплив ґрунтових властивостей на розподіл важких металів в ґрунтах міських екосистем // Міжнародна науковопрактична конференція «Перший Всеукраїнський з'їзд екологів». Збірник тез доповідей. – С. 257. / <http://eco.com.ua>.
20. Коротун І. М., Коротун Л. К., Коротун С. І. Природні умови та ресурси. – Х. : Освіта, 2006. – 380 с. 51
21. Максименко Н.В. Організація управління в екологічній діяльності: підручник / Максименко Н.В., Задніпровський В.В., Клименко О.М. –Харків, ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2008. – 340с.
22. Основи екології та екологічного права / Ю.Д. Бойчук, М.В. Шульга, Д.С. Цалін, В.І. Дем'яненко; За заг. ред. Ю.Д. Бойчука і М.В. Шульги. –Суми: ВТД «Університетська книга», 2004.
23. Основи екології. Екологічна економіка та управління природокористування: підручник / за заг. ред.. д.е.н., проф., Л.Г. Мельника та к.е.н., проф., М.К. Шапочки. – Суми: Університетська книга, 2005. – 759с.

24. Пашенцев О. І. Методологічні засади випереджального захисту довкілля від антропогенного впливу / О. І. Пашенцев. – Сімферополь: ДІАЙПІ, 2008. – 614 с.
25. Разанов С.Ф., Ткачук О. П., Овчарук В.В. Інтенсивність накопичення важких металів зерном пшениці озимої залежно від попередників // Збалансоване природокористування. 2018. № 1. С. 165-169.
26. Разанов С.Ф., Ткачук О.П. Інтенсивність забруднення ґрунту важкими металами за вирощування бобових багаторічних трав // Агропромислове виробництво Полісся. 2017. Вип.10. С.53-55.
27. Разанов С.Ф., Ткачук О.П. Підвищення екологічної безпеки ґрунтів та продукції рослинництва в зоні інтенсивного землеробства. Методичні рекомендації. – Вінниця: РВВ ВНАУ, 2017. – 40 с.
28. Разанов С.Ф., Ткачук О.П., Постернак Л.І. Зелена маса багаторічних бобових: поживність та вірогідність забруднення важкими металами // Тваринництво України. 2018. №1. С. 28-31. 52
29. Рідей Н. М., Горбатенко А. А. Екологічна оцінка агроландшафтів та картування усередненої видової рясності природного біорізноманіття / Н. М. Рідей, А. А. Горбатенко / Агропромислове виробництво Полісся, 2012. – № 5. – С. 90–95.
30. Ткачук О.П. Вплив аміачної селітри на концентрацію важких металів у ґрунті / О.П. Ткачук //Науково-практичний журнал, Серія: Збалансоване природокористування – 2016. – Випуск 2, – С.162-165.
31. Ткачук О.П. Екологічні особливості росту і розвитку бобових багаторічних трав у рік сівби за без кореневого вирощування / О.П. Ткачук // Наук. збірник :Корми і кормовиробництво – 2015. – Випуск №81, – С. 52-57.
32. Українська екологічна енциклопедія / Р. С. Дяків, А. В. Бохан, І. Й. Робчич [та ін.] / Міжнародна економічна фундація, 2-ге вид. – К., 2006. – 808 с.
33. Фурдичко О.І. Екологічні основи збалансованого розвитку агросфери в контексті європейської інтеграції України: монографія / О.І. Фурдичко. – К.: ДІА, 2014. – 432с.

34. Царенко О.М., Злобін Ю.А. Навколишнє середовище та економіка природокористування. – К.: Вища школа, 1999.
35. Шелудченко Б.А. Надзвичайні ситуації природного та антропогенного характеру / [Шелудченко Б.А., Трач С.В., Шелудченко І.А. та ін.]. – Кам'янецьПодільський: ТОВ «Каліграф», 2010. – 150 с.
36. Щербаченко О. І. Важкі метали як токсичний фактор забруднення природного середовища: стійкість і адаптація рослин до їх впливу / О. І. Щербаченко // Наукові записки державного природознавчого музею. – 2014. – Вип. 30. – С. 157–182.