

Міністерство освіти і науки України
Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»

Факультет літакобудування

Кафедра хімії, екології та експертних технологій

Пояснювальна записка
до дипломної роботи
магістра

на тему «Дослідження міграції важких металів в системі ґрунт-рослина-
людина»

ХАІ.106.169.101.1901133.2000

Виконав: студент 6 курсу, групи 169

Спеціальність: 101 «Екологія»

Освітня програма: «Екологія та охорона навколишнього
середовища»

Помазан І.І. _____ «___» _____ 20___ р.
(підпис)

Керівник: к.т.н., доцент П.Г. Кириєнко

(підпис, дата)

Рецензент: к.т.н., доцент А.В. Квасов

(підпис, дата)

Харків – 2020

РЕФЕРАТ

Випускна робота магістра містить: сторінок– 113; розділів– 4; таблиць– 3; рисунків– 2; рівнянь- 5 джерел– 83.

Мета даної роботи встановити вплив різних рівнів забруднення ґрунтів важкими металами (кадмієм, міддю, нікелем, цинком) на мобілізацію рухомих поживних речовин, характер надходження і винос основних елементів Біофілія (азоту, фосфору, калію) сільськогосподарськими культурами.

Об'єкт роботи: Ґрунт та міграція важких металів

Актуальність теми: Особливої актуальності набуло забруднення ґрунтів. Саме ґрунтовий покрив в кінцевому підсумку приймає на себе тиск потоку промислових і комунальних викидів і відходів, виконуючи роль буфера і детоксиканта.

В результаті проведеної роботи було розглянуто огляд літературних джерел дозволяє зробити висновок про те, що інтенсивна виробнича, господарська, побутова діяльність людини супроводжується небажаними наслідками - забрудненням навколишнього середовища. Небезпека ВМ обумовлена їх здатністю до біоаккумуляції і концентрування при русі по трофічного ланцюга, їх не можна зруйнувати або перетворити в ході хімічних процесів, що призводить до пригнічення розвитку біоти, зниження біологічного різноманіття та продуктивності екосистем.

Ключові слова: *ГРУНТ, ВАЖКІ МЕТАЛИ, ПОЛЮТАНТИ, МІГРАЦІЯ ВАЖКИМ МЕТАЛІВ.*

ABSTRACT

Graduation work of the master's contains: pages– 113; sections– 4; tables – 3; figures – 2; equation- 5; sources– 83.

Purpose: To set influence of different levels of contamination of soils heavy metals (by a cadmium, copper, nickel, zinc) on mobilization of movable nutritives, character of receipt and bearing-out of basic elements Biophilia (to nitrogen, phosphorus, potassium) by agricultural cultures.

Object of work: Soil and migration of heavy metals.

Relevance of the topic: The special actuality was purchased by contamination of soils. Exactly the ground cover in an eventual result assumes pressure of stream of industrial and communal extrass and wastes, carrying out the role of buffer.

As a result of the conducted work the review of literary sources was considered allows to draw conclusion that intensive productive, economic, domestic activity of man is accompanied by fallouts - contamination of environment. The danger of BM is conditioned by their capacity for a bioaccumulation and concentration at pyci for trophic chain, they can not be pranged or convert during chemical processes, that results in oppression of development of біоти, decline of biological variety and productivity of ecosystems.

Keywords: *SOIL, HEAVY METALS, POIYUTANT, MIGRATION HEAVY METALS.*

ЗМІСТ

ВСТПУ	5
1- ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ	8
1.1. Характеристика важких металів.	8
1.2. Кадмій.	11
1.3. Мідь.	14
1.4. Ртуть.	16
1.5. Свинець.	21
1.6. Цинк.	22
1.7. Миш'як.	25
2- МІГРАЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ-РОСЛИНАХ-ЛЮДИНА	30
2.1. Надходження важких металів в ґрунти.	30
2.2. Вплив важких металів на рослини.	36
2.3. Вплив важких металів на людину.	42
2.4. Перехід важких металів з ґрунту в рослини .	54
2.5. Роль окремих елементів в житті рослини.	59
2.6. Особливості надходження азоту, фосфору і калію в рослини в залежності від рівня забруднення ґрунту важкими металами.	60
2.7. Вплив важких металів на врожайність сільськогосподарських культур.	63
Висновки до розділу 2	70
3- ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ	71
3.1. Трансформація сполук важких металів в ґрунтах.	71
3.2. Вплив геохімічних бар'єрів на акумуляцію і міграцію важких металів.	76
3.3. Кумуляція і міграція важких металів в ґрунтах.	81
Висновки до розділу 3.	85
4- МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ ТА РОСЛИНАХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИЙОМИ ЗМЕНШЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ	86
4.1. Методика дослідження важких металів в ґрунтах та рослинах	86
4.2. Сидерати.	94
4.3. Пари	97
4.4. Рекультивація ґрунтів забруднених сполуками важких металів.	100
Висновки до розділу 4	104
5- ВИСНОВКИ	105
6- СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	106

ВСТУП

Актуальність. Головною домінуючою процесом в біосфері є кругообіг хімічних елементів. Виробничо - побутова діяльність людини в ХХІ столітті набула геологічний масштаб. На Землі не залишається територій, які в тій чи іншій мірі не наражалися б антропогенного забруднення хімічними елементами. Обсяги і темпи техногенного забруднення навколишнього середовища настільки зросли, що вимагають все більшої уваги вчених і громадськості.

Особливої актуальності набуло забруднення ґрунтів. Саме ґрунтовий покрив в кінцевому підсумку приймає на себе тиск потоку промислових і комунальних викидів і відходів, виконуючи роль буфера і детоксиканта. Ґрунт акумулює важкі метали, пестициди, вуглеводні та інші хімічні забруднюючі речовини, попереджаючи тим самим їх надходження в природні води і очищаючи від них атмосферне повітря. У ґрунті багато хімічних речовин зазнають глибокі зміни.

Серед всіх хімічних забруднень мікроелементи слід розглядати, як такі, що особливе екологічне, біологічне та установ охорони значення. Ця група бере активну участь в біологічних процесах, входячи до складу багатьох ферментів. Група «важкі метали» багато в чому збігається з поняттям мікроелементи. Підвищення концентрацій елементів в ґрунті термін «мікроелементи» не придатний, в таких випадках застосовують термін «важкі метали».

Розподіл на мікроелементи і «важкі метали» досить відносно, так як всі необхідні елементи у підвищених дозах стають токсичними, а деякі токсичні метали в ультрамікросисельності можуть бути корисні для рослин. Підвищена кількість важких металів в ґрунті пригнічує процес нітрифікації, знижує фіксацію молекулярного азоту бобовими культурами, пригнічує активність уреаз, фосфатах і загальну біологічну активність ґрунту. А це може істотно впливати на метаболізм в рослинах, а, отже, і на якість врожаю.

Проблема забруднення ґрунтів і рослин важкими металами в даний час привертає до себе загальну увагу. Це залежить від того, що з одного боку, підвищений вміст в продуктах врожаю важких металів шкідливо для людини і тварин, і багато в чому може, визначати придатність або непридатність продуктів рослинництва в якості джерела їжі або кормів. З іншого боку, забруднення ґрунту

важкими металами може на довгі роки зробити її не придатною для виробництва доброякісної продукції.

У зв'язку з цим необхідно всебічне вивчення впливу важких металів не тільки на продуктивність сільськогосподарських культур і якість врожаю, але і на мобілізацію основних макроелементів в ґрунті і рослинах.

Мета і задачі дослідження. Мета даної роботи встановити вплив різних рівнів забруднення ґрунтів важкими металами (кадмієм, міддю, нікелем, цинком) на мобілізацію рухомих поживних речовин, характер надходження і винос основних елементів (азоту, фосфору, калію) сільськогосподарськими культурами.

Для досягнення поставленої мети заплановано вирішення таких завдань:

- Встановити вплив рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на мобілізацію рухомих форм поживних речовин.

- Виявити вплив рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на продуктивність досліджуваних сільськогосподарських культур.

- Вивчити можливість впливу різних рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на надходження в рослини основних макроелементів - азоту, фосфору і калію, і винос їх з врожайністю.

Методи досліджень: В роботі використано такі методи роботи як:

- загальнонауковий (аналізу, спостереження, гіпотези, індукції, дедукції) – для вибору напрямів досліджень й опрацювання фактичного матеріалу;

- статистичний – на статистичній обробці зібраного матеріалу в результаті інших досліджень сформульовані зв'язки між різними чинниками та наслідками.

Об'єкт дослідження. Важкі метали.

Предмет дослідження. Міграція важких металів в системі ґрунт- рослина-людина.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі узагальнення результатів теоретичного дослідження обґрунтовано екологічні принципи оцінки стану екологічної безпеки зернової продукції. Вперше проаналізовано міграцію важких металів в системі ґрунт-рослина-людина та їх вплив на кожен ланку.

Практична значимість роботи. Отриманий матеріал може бути взятий за основу для встановлення критичних рівнів забруднення ґрунту важкими металами, які чинять негативний вплив на мобілізацію основних макроелементів (азоту, фосфору і калію) в ґрунті, продуктивність сільськогосподарських культур і винос азоту, фосфору і калію з урожаєм.

Апробація. По даній темі було написано 2 тези, в яких було представлено теоретичні аспекти.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1.1. Важкі метали

Важкі метали - це елементи періодичної системи з відносною молекулярною масою більше 40. Так склалося, що терміни "важкі метали" і "токсичні метали" стали синонімами.

На сьогоднішній день беззастережно до числа токсичних відносять кадмій, ртуть, свинець, сурму. Діяльність значної частини інших в живих організмах можна оцінити тільки на "відмінно". Дійсно, метали в іонній формі входять до складу вітамінів, гормонів, регулюють активність ферментів. Встановлено, що для білкового, вуглеводного і жирового обміну речовин необхідні Mo, Fe, V, Co, W, B, Mn, Zn; в синтезі білків беруть участь Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Co; в кровотворенні - Co, Cu, Mn, Ni, Zn; в диханні - Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Co. Справедливо твердження про те, що немає шкідливих речовин, є шкідливі концентрації. Тому іони міді, кобальту або навіть хрому, якщо їх вміст у живому організмі не перевищує природного, можна назвати мікроелементами, якщо ж вони генеологічно пов'язані із заводською трубою, то це вже важкі метали. Важкі метали (ртуть, свинець, кадмій, цинк, мідь, миш'як,) відносяться до числа розповсюджених і досить токсичних забруднюючих речовин. Вони широко застосовуються в різних промислових виробництвах, тому, незважаючи на очисні заходи, вміст сполуки важких металів у промислових стічних водах досить високе. Великі маси цих сполук надходять в океан через атмосферу. Для морських біоценозів найбільш небезпечні ртуть, свинець і кадмій. Ртуть переноситься в океан з материковим стоком і через атмосферу.

При уявній ясності поняття "важкі метали" його значення слід визначити чіткіше через що зустрічає в літературі неоднозначних оцінок. Термін "важкі метали" пов'язаний з високою відносною атомною масою. Ця характеристика зазвичай ототожнюється з поданням про високу токсичність. Однією з ознак, які дозволяють відносити метали до важких, є їх щільність. У сучасній кольоровій металургії розрізняють важкі кольорові метали - щільність 7,14-21,4 г / см³ (цинк, олово, мідь, свинець, хром і ін.) І легкі кольорові метали - щільність 0,53-3,5 г / см³ (літій, берилій та ін.).

Згідно з однією класифікації, до групи важких металів належить більше 40 елементів з високою відносною атомною масою і відносною щільністю більше 6. За іншою класифікацією, в цю групу включають кольорові метали з щільністю більшою, ніж у заліза (свинець, мідь, цинк, нікель, кадмій, кобальт, олово, сурма, вісмут, ртуть).

Згідно з відомостями, представленим в "Довіднику по елементарної хімії" під ред. А.Т.Піліпенко (1977), до важких металів віднесені елементи, щільність яких більше 5 г / см³. Якщо виходити з цього показника, важкими слід вважати 43 з 84 металів Періодичної системи елементів. Серед цих 43 металів 10 мають поряд з металевими властивостями ознаками неметалів (представники головних підгруп VI, V, IV, III груп Періодичної системи, є р-елементами), тому більш суворим був би термін "важкі елементи", але в даній публікації ми будемо користуватися загальноприйнятим в літературі терміном "важкі метали".

Таким чином, до важких металів відносять більше 40 хімічних елементів з відносною щільністю понад 6. Число ж небезпечних забруднювачів, якщо враховувати токсичність, стійкість і здатність накопичуватися в зовнішньому середовищі, а також масштаби поширення зазначених металів, значно менше.

Перш за все представляють інтерес ті метали, які найбільш широко і в значних обсягах використовуються у виробничій діяльності і в результаті накопичення в зовнішньому середовищі становлять серйозну небезпеку з точки зору їх біологічної активності і токсичних властивостей. До них відносять свинець, ртуть, кадмій, цинк, вісмут, кобальт, нікель, мідь, олово, сурму, ванадій, марганець, хром, молібден і миш'як.

Таблиця 1.1 - Біогеохімічні властивості важких металів

Властивість	Cd	CO	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Біохімічна властивість	В	В	В	В	В	В	В
Токсичність	В	П	П	В	П	В	П
Концерогенність	-	В	-	-	В	-	-
Збагачення аерозолів	В	Н	В	В	Н	В	В
Мінеральна форма розповсюдження	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органічна форма розповсюдження	В	В	В	В	В	В	В
Рухомість	В	Н	П	В	Н	В	П
Тенденція до біоконцентрації	В	В	П	В	В	В	П
Ефективність накопичень	В	П	В	В	П	В	В
Комплексоутворююча властивість	П	Н	В	П	Н	Н	В
Схильність до гідролізу	П	Н	В	П	П	П	В
Розчинність зав'язків	В	Н	В	В	Н	В	В
Час життя	В	В	В	Н	В	Н	В

Де В- висока, П- помірна, Н- низька

Форми знаходження в навколишньому середовищі. В атмосферному повітрі важкі метали присутні у формі органічних і неорганічних сполук у вигляді пилу і аерозолів, а також в газоподібному елементної формі (ртуть). При цьому аерозолі свинцю, кадмію, міді і цинку складаються переважно їх субмікронних частинок діаметром 0,5-1 мкм, а аерозолі нікелю і кобальту - з крупнодисперсних частинок (понад 1 мкм), які утворюються в основному при спалюванні дизельного палива.

У водних середовищах метали присутні в трьох формах: зважені частинки, колоїдні частинки і розчинені сполуки. Останні представлені вільними іонами і розчинними комплексними сполуками з органічними (гумінові та фульвокислоти) і неорганічними (нітрати, сульфати, фосфати, карбонати) лігандами. Великий вплив на вміст цих елементів у воді надає гідроліз, багато в чому визначає форму знаходження елемента у водних середовищах. Значна частина важких металів переноситься поверхневими водами в підвішеному стані.

Сорбція важких металів донними відкладеннями залежить від особливостей складу останніх і змісту органічних речовин. В кінцевому підсумку важкі метали в водних екосистемах концентруються в донних відкладеннях і біоті.

У ґрунтах важкі метали містяться у водорозчинній, іонообмінній і неміцно абсорбуючій формах. Водорозчинні форми, як правило, представлені хлоридами,

нітратами, сульфатами і органічним комплексними сполуками. Крім того, іони важких металів можуть бути пов'язані з мінералами як частина кристалічної решітки.

1.2. Кадмій

Кадмій - сріблясто-білий метал, що відливає синявою на свіжому зрізі, однак тускнеючий на повітрі через утворення захисної окисної плівки. Кадмій досить м'який метал - він твердіше олова, але м'якше цинку, його цілком можливо розрізати ножом. У сукупності з м'якістю сорок восьмий елемент володіє такими важливими для промисловості якостями, як гнучкість і тягучість - він відмінно прокочується в листи і простягається в дріт, без особливих проблем піддається поліровці. При нагріванні вище 80°C кадмій втрачає свою пружність, причому настільки, що його легко можна потовкти в порошок. Твердість кадмію по Моосу дорівнює двом, по Брінеллю (для відпаленого зразка) 200-275 МПа. Межа міцності при розтягуванні $64\text{ Мн} / \text{м}^2$ або $6,4\text{ кгс} / \text{мм}^2$, відносне подовження 50% (при температурі 20°C), межа плинності 9,8 МПа.

Кадмій має гексагональну щільно упаковану кристалічну решітку з періодами: $a = 0,296\text{ нм}$, $c = 0,563\text{ нм}$, ставлення $c / a = 1,882$, $z = 2$, енергія кристалічної решітки $116\text{ мкДж} / \text{кмоль}$. Просторова група $C6 / mmm$, атомний радіус $0,156\text{ нм}$, іонний радіус $\text{Cd}^{2+} + 0,099\text{ нм}$, атомний об'єм $13,01 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3 / \text{моль}$. Пруток з чистого кадмію при згинанні видає слабкий тріск подібно олова («олов'яний крик») - це труться одна об одну мікрочастинки металу, проте будь-які домішки в металі знищують цей ефект. Взагалі за своїми фізичними, хімічними і фармакологічними властивостями кадмій належить до групи важких металів, маючи найбільше подібності з цинком і ртуттю.

Температура плавлення сорок восьмого елемента ($321,1^{\circ}\text{C}$) досить низька і може бути порівнянна з температурами плавлення свинцю ($327,4^{\circ}\text{C}$) або талію ($303,6^{\circ}\text{C}$). Однак вона відрізняється від температур плавлення схожих по ряду властивостей металів - нижче, ніж у цинку ($419,5^{\circ}\text{C}$), але вище, ніж у олова ($231,9^{\circ}\text{C}$). Температура кипіння кадмію теж невисока - всього 770°C , що досить цікаво - у свинцю, як і у більшості інших металів різниця між температурами плавлення і кипіння велика. Так у свинцю температура кипіння (1745°C) більше температури

плавлення в 5 разів, а у олова, температура кипіння якого 2620°C , в 11 разів більше за температуру плавлення! У той же час, подібний до кадмієм цинк має при температурі плавлення в $419,5^{\circ}\text{C}$ температуру кипіння всього 960°C . Коефіцієнт термічного розширення для кадмію дорівнює $29,8 \cdot 10^{-6}$ (при температурі 25°C). Нижче 0,519 До кадмії стає надпровідників. Теплопровідність сорок восьмого елемента при 0°C становить $97,55 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ або $0,233 \text{ кал} / (\text{см} \cdot \text{сек} \cdot ^{\circ}\text{C})$. Питома теплоємність кадмію (при температурі 25°C) дорівнює $225,02 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$ або $0,055 \text{ кал} / (\text{г} \cdot ^{\circ}\text{C})$. Температурний коефіцієнт електроопору сорок восьмого елемента в температурному інтервалі від 0°C до 100°C дорівнює $4,3 \cdot 10^{-3}$, питомий електроопір сорок восьмого елемента (при температурі 20°C) становить $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ ом} \cdot \text{м}$ ($7,4 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$). Кадмії діамагнітний, його магнітна сприйнятливість $-0,176 \cdot 10^{-9}$ (при температурі 20°C). Стандартний електродний потенціал $-0,403 \text{ В}$. Електронегативність кадмію 1,7. Ефективне поперечний переріз захоплення теплових нейтронів $2450-2900-10 \sim 28 \text{ м}^2$. Робота виходу електронів = $4,1 \text{ еВ}$.

Щільність (при кімнатній температурі) сорок восьмого елемента $8,65 \text{ г} / \text{см}^3$, що дозволяє віднести кадмії до важких металів. За класифікацією Н. Реймерс, важкими слід вважати метали з щільністю більше $8 \text{ г} / \text{см}^3$. Таким чином, до важких металів відносяться Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. І хоча кадмії легше свинцю (щільність $11,34 \text{ г} / \text{см}^3$) або ртуті ($13,546 \text{ г} / \text{см}^3$), але важче олова ($7,31 \text{ г} / \text{см}^3$). [3]

У хімічних сполуках кадмії завжди проявляє валентність 2 (конфігурація зовнішнього електронного шару $5s^2$) - справа в тому, що у атомів елементів побічної підгрупи другої групи (цинк, кадмії, ртуть), як і у атомів елементів підгрупи міді, d-підрівень другого зовні електронного шару цілком заповнений. Однак у елементів підгрупи цинку цей підрівень вже цілком стабільний і видалення з нього електронів вимагає дуже великої затрати енергії. Іншою характерною особливістю елементів підгрупи цинку, що зближує їх з елементами підгрупи міді, є їх схильність до комплексоутворення.

Як вже говорилося сорок восьмий елемент розташований в одній групі періодичної системи з цинком і ртуттю, займаючи проміжне місце між ними, з цієї

причини ряд хімічних властивостей всіх цих елементів схожий. Наприклад, оксиди і сульфідні даних металів практично нерозчинні в воді.

У сухому повітрі кадмій стійкий, але у вологому на поверхні металу повільно утворюється тонка плівка оксиду CdO , що оберігає метал від подальшого окислення. При сильному прожарюванні кадмій згорає, також перетворюючись в оксид кадмію - кристалічний порошок від світло-коричневого до темно-бурого кольору (відмінність в кольоровій гамі частково обумовлено розміром частинок, але в більшій мірі є результатом дефектів кристалічної решітки), щільність CdO 8,15 г / см³; вище 900 ° С оксид кадмію летючий, а при 1 570 ° С повністю переганяється. Пари кадмію реагують з парами води з виділенням водню.

Кислоти взаємодіють з кадмієм з утворенням солей цього металу. Азотна кислота HNO_3 легко розчиняє сорок восьмий елемент, при цьому виділяється оксид азоту і утворюється нітрат, який дає гідрат $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. З інших кислот - соляної і розведеною сірчаною - кадмій повільно витісняє водень, пояснюється це тим, що в ряді напруг сорок восьмий елемент варто далі цинку, але попереду водню. З розчинами лугів, на відміну від цинку, кадмій не взаємодіє. Кадмій відновлює нітрат амонію NH_4NO_3 в концентрованих розчинах до нітриту амонію NH_4NO_2 . Вище температури плавлення кадмій безпосередньо з'єднується з галогенами, утворюючи безбарвні сполуки - кадмію галогеніди. CdCl_2 , CdBr_2 і CdI_2 дуже легко розчиняються у воді (53,2% по масі при 20 ° С), набагато важче розчинний фторид кадмію CdF_2 (4,06% по масі при 20 ° С), який абсолютно не розчинний в етанолі. Його можна отримати дією фтору на метал або фтороводорода на карбонат кадмію. Хлорид кадмію отримують при взаємодії кадмію з концентрованою соляною кислотою або хлоруванням металу при 500 ° С. Бромід кадмію отримують бромованням металу або дією бромоводорода на карбонат кадмію. При нагріванні кадмій взаємодіє з сіркою, утворюючи сульфід CdS (від лимонно-жовтого до оранжево-червоного кольору), нерозчинний у воді і розведених кислотах. При сплаві кадмію з фосфором і миш'яком утворюються відповідно Фосфіди і арсеніди складів Cd_3P_2 і CdAs_2 , з сурмою - кадмію антимонід. З воднем, азотом, вуглецем, кремнієм і бором кадмій не реагує. Непрямими шляхами отримані легко розкладаються при нагріванні гідрид CdH_2 і нітрид Cd_3N_2 .

Розчини солей кадмію мають кислу реакцію внаслідок гідролізу, їдкі луги осаджують з них білий гідроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При дії дуже концентрованих розчинів лугів він перетворюється в гідроксикадмати, такі, як $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$. Гідроксид кадмію реагує з аміаком з утворенням розчинних комплексів: $(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Крім того, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ переходить в розчин під дією ціанідів лужних елементів. Вище 170°C він розкладається до CdO . Взаємодія гідроксиду кадмію з пероксидом водню у водному розчині призводить до утворення пероксидів різноманітного складу. [3]

1.3. Мідь

Мідь (лат. *Cuprum*) - хімічний елемент. Один з семи металів, відомих з глибокої давнини. За деякими археологічними даними мідь була добре відома єгиптянам ще за 4000 років до Р. Христово. Знайомство людства з міддю відноситься до більш ранньої епохи, ніж з залізом; це пояснюється, з одного боку, більш частим перебуванням міді у вільному стані на поверхні землі, а з іншого - порівняльної легкістю отримання її із з'єднань. Стародавня Греція та Рим отримували мідь з острова Кіпру (*Cuprum*), звідки і назва її *Cuprum*.

Мідь як художній матеріал використовується з мідного віку (прикраси, скульптура, начиння, посуд). Ковані та литі вироби з Міді і сплавів прикрашаються карбуванням, гравіюванням і тисненням. Легкість обробки Міді (обумовлена її м'якістю) дозволяє майстрам домагатися різноманітності фактур, ретельності опрацювання деталей, тонкою моделювання форми. Вироби з Міді відрізняються красою золотистих або червонуватих тонів, а також властивістю знаходити блиск при шліфуванні. Мідь нерідко золотять, патинують, тонують, прикрашають емаллю. З 15 століття Мідь застосовується також для виготовлення друкованих форм.

Мідь - хімічний елемент I групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер - 29, атомна маса - 63,546. Температура плавлення- 1083°C ; температура кипіння - 2595°C ; щільність - 8,98 г / см³. З геохімічної класифікації В.М. Гольдшмідт, мідь відноситься до халькофільними елементів з високою

спорідненістю до S, Se, Te, які займають висхідні частини на кривій атомних об'ємів.

Чистий мідь - тягучий, в'язкий метал червоного, в зламі рожевого кольору, в дуже тонких шарах на просвіт мідь виглядає зеленувато-блакитний. Ці ж кольори, характерні і для багатьох сполук міді, як в твердому стані, так і в розчинах.

Загальний вміст міді в земній корі порівняно невелика (0,01 вага%), проте вона частіше, ніж інші метали, зустрічається в самородному стані, причому самородки міді досягають значної величини. Цим, а також порівняльної легкістю обробки міді пояснюється те, що вона раніше інших металів була використана людиною.

Академіком В.І. Вернадським у першій половині 1930 р були проведені дослідження зміни ізотопного складу води, що входить до складу різних мінералів, і досліди з розділення ізотопів під впливом біогеохімічних процесів, що і було підтверджено наступними ретельними дослідженнями. Як елемент непарний складається з двох парних ізотопів 63 і 65. На частку ізотопу Cu (63) припадає 69,09%, процентний вміст ізотопу Cu (65) - 30,91%. У з'єднаннях мідь проявляє валентність 1 і +2, відомі також нечисленні з'єднання тривалентне міді.

До валентності 1 відносяться лише глибинні з'єднання, первинні сульфіді і мінерал Купрій - Cu_2O . Всі інші мінерали, близько сотні відповідають валентності два. Радіус одновалентних міді +0,96. Величина атомного радіусу двухвалентной міді - 1,28; іонного радіусу 0,80.

Мідь - метал порівняно мало активний. У сухому повітрі і кисні при нормальних умовах мідь, що не окислюється. Вона досить легко вступає в реакції з галогенами, сіркою, селеном. А ось з воднем, вуглецем і азотом мідь не взаємодіє навіть при високих температурах. Кислоти, що не володіють окисними властивостями, на мідь не діють.

Електронегативність атомів - здатність при вступі в з'єднання притягувати електрони. Електронегативність Cu^{2+} - 984 кДж / моль, Cu^{+} - 753 кДж / моль. Елементи з різко різної ЕО утворюють іонну зв'язок, а елементи з близькою ЕО - ковалентний. Сульфіді важких металів мають проміжну зв'язок, з більшою

часткою ковалентного зв'язку (EO у S-1571 Cu-984, Pb-733). Мідь є амфотерним елементом - утворює в земній корі катіони і аніони.

Мідь входить більш ніж в 198 мінералів, з яких для промисловості важливі тільки 17, переважно сульфідів, фосфатів, силікатів, карбонатів, сульфатів. Головними рудними мінералами є халькопірит CuFeS_2 , ковелін CuS , борної Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S .

Оксиди: тенор, Купрій. Карбонати: малахіт, азурит. Сульфати: халькантит, брошантїт. Сульфїди: ковеллин, халькозин, Халькопірит, борної.

Чистий мідь - тягучий, в'язкий метал червоного, в зламї рожевого кольору, в дуже тонких шарах на просвіт мідь виглядає зеленувато-блакитний. Ці ж кольори, характерні і для багатьох сполук міді, як в твердому стані, так і в розчинах.

1.4. Ртуть

Ртуть завдяки своїм дивовижним властивостям, займає особливе місце серед інших металів і широко використовується в науці і техніці. Ртуть залишається в рідкому стані в інтервалі температур від 357,25 до -38.87 і легко випаровується при кімнатній температурі.

Ртуть застосовується в електротехніці, металургії, в медицині, хімії, в будівельній справі, сільському господарстві, лабораторної практиці і багатьох інших областях.

В атмосферу Землі безупинно надходять пари ртуті з літосфери і частково з гідросфери. Джерелами надходження парів ртуті в атмосферу є багато виробництв, що переробляють ртутне сировину, а також виготовляють ртутні прилади і препарати. Невеликі кількості ртуті, що містяться в кам'яному вугіллі, нафті та газі, потрапляють в атмосферу при згорянні цих продуктів. В результаті в 1 м³ повітря постійно знаходиться $2 \cdot 10^{-8}$ г парів ртуті. Ці порівняно невеликі кількості ртуті далекі від насичення ними повітря. Однак в результаті випаровування ртуті протягом мільярдів років, атмосфера Землі мала б містити такі кількості ртуті, які зробили б неможливим існування життя на Землі в її сучасних формах. Це не відбувається тому, що поряд з випаровуванням ртуті в атмосферу вона постійно видаляється з неї. Дійсно, розчиняючись в дощовій воді і абсорбуються снігом, ртуть разом з атмосферними опадами повертається на Землю. Як показують

спостереження, протягом року на Землю випадає в середньому близько 500000 км³ атмосферних опадів разом з якими переноситься на сушу і в гідросферу близько 100000 т ртуті, що приблизно в 20 разів перевищує світовий видобуток ртуті протягом року.

Видалення ртуті з атмосфери відбувається також в результаті абсорбції її водами гідросфери, а також в результаті утворення в атмосфері хлоридів і сульфідів ртуті, адсорбції парів ртуті ґрунтами, гідратами оксидів заліза, марганцю, алюмінію та ін. Таким чином, відбувається круговорот ртуті в природі.

Ртуть з ґрунту потрапляє в рослини (дерева, траву), овочі і фрукти, тому в невеликих кількостях вона міститься в продуктах харчування рослинного і тваринного походження.

Таким чином, в організмі будь-якої людини, який навіть ніколи не працював із ртуттю і не перебував у місцях її значного скупчення, завжди є деяка кількість ртуті. Недолік ртуті в організмі, так само як і її надлишок, призводить до функціональних розладів.

Ртуть (Hg) - хімічний елемент II групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва; атомний номер 80, відносна атомна маса 200,59. Ртуть у звичайних умовах являє собою блискучий, сріблясто-білий важкий рідкий метал. Питома вага її при 20 ° С 13,54616 г / см³; температура плавлення дорівнює -38,89 ° С, кипіння 357,25 ° С. При замерзанні (-38,89 ° С) вона стає твердою і легко піддається куванні.

Навіть в звичайних умовах ртуть володіє підвищеним тиском насичених парів і випаровується з досить високою швидкістю, яка з ростом температури збільшується. Це призводить до створення небезпечної для живих організмів ртутної атмосфери. Наприклад, при 24 ° С атмосферне повітря, насичене парами ртуті, може містити їх в кількості близько 18 мг / м³; такий рівень в 1800 разів перевищує ГДК (гранично допустиму концентрацію) ртуті в повітрі робочої зони і в 60000 разів ГДК в атмосферному повітрі. Ртуть здатна випаровуватися через шари води і інших рідин.

При дії на ртутні пари вольтової дуги, електричної іскри і рентгенівських променів спостерігаються явища люмінесценції, флюоресценції та фосфоресценції. У вакуумній трубці між ртутними електродами при електричних розрядах виходить

світіння, багате ультрафіолетовими променями, що використовується в техніці при конструюванні ртутних ламп. Ще одна чудова властивість ртуті пов'язано з тим, що при розчиненні в ній металів утворюються амальгами - металеві системи, одним з компонентів яких є ртуть. Вони не відрізняються від звичайних сплавів, хоча при надлишку ртуті являють собою напіврідкі суміші. З'єднання, що виходять в результаті змішення, легко розкладаються нижче температури їх плавлення з виділенням надлишку ртуті, що знайшло широке застосування при добуванні золота і срібла з руд. Амальгамуванням схильні метали, що змочуються ртуттю. Стали, леговані вуглецем, кремнієм, хромом, нікелем, молібденом і ніобієм, що не змішуваними.

Ртуть - дуже агресивна по відношенню до різних конструкційних матеріалів, що призводить до корозії і руйнування виробничих об'єктів і транспортних засобів. Так, в 1970-і рр. досить актуальною була проблема забруднення літаків, в конструкції яких потрапляла ртуть, що викликає втрату пластичності алюмінієвих сплавів. Літаки прямували в капітальний ремонт і навіть списувалися з експлуатації.

В з'єднаннях ртуть проявляє ступінь окислення +2 і +1. У спеціальній літературі в таких випадках зазвичай вказується відповідно Hg (II) або Hg (I). Володіючи високим потенціалом іонізації, високим позитивним окислювальним потенціалом, ртуть є відносно стійким в хімічному відношенні елементом.

Це обумовлює її здатність відновлюватися до металу з різних з'єднань і пояснює часті випадки знаходження ртуті в природі в самородному стані.

На повітрі ртуть при кімнатній температурі не окислюється. При нагріванні до температур, близьких до температури кипіння (300-350 ° C), вона з'єднується з киснем повітря, утворюючи червоний оксид ртуті HgO, який при подальшому нагріванні (до 400 ° C і вище) знову розпадається на ртуть і кисень. Жовтий оксид ртуті HgO виходить при додаванні лугів до водного розчину солі Hg (II). Існує і оксид ртуті чорного кольору (Hg₂O), нестійке з'єднання, в якому ступінь окислення її дорівнює +1. У соляній і розведеної сірчаної кислотах і в лугах ртуть розчиняється. Але вона легко розчиняється в азотній кислоті і в царській горілці, а при нагріванні в концентрованої сірчаної кислоти. Металева ртуть здатна

розчиняється в органічних розчинниках, а також у воді, особливо при відсутності вільного кисню. Розчинність її у воді залежить також від рН розчину. Мінімальна розчинність спостерігається при рН = 8, зі збільшенням кислотності або лужності води вона збільшується. У присутності кисню ртуть у воді окислюється до іонної форми Hg^{2+} (створюючи концентрації до 40 мкг / л).

Ртуть реагує з галогенами (хлор, йод, фтор, бром), сіркою, селеном, фосфором і іншими неметалами. Практичне значення мають йодна ртуть HgI_2 , хлориста ртуть (каломель) Hg_2Cl_2 і хлорне ртуть (сулема) HgCl_2 . При взаємодії ртуті з сіркою утворюється сульфід ртуті HgS - найпоширеніше в природі її з'єднання, в формі якого видобувається майже вся ртуть. Воно відоме в трьох модифікаціях: червона (ідентична мінералу кіновар), чорна (чорний сульфід ртуті, або метаціннабаріт) і α -кіновар (в природних умовах не знайдено). З інших сполук ртуті відомі такі, як гримуча ртуть $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, нітрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, сульфат (HgSO_4) і сульфід (HgSO_3) ртуті, червоний і жовтий йодид ртуті та ін.

Існує велика кількість ртуть вмісних сполук, в яких атоми металу пов'язані з атомами вуглецю. Хімічна зв'язок вуглецю і ртуті дуже стійка. Вона не руйнується ні водою, ні слабкими кислотами, ні підставами. З позицій небезпеки для живих організмів (т. Е. З позицій токсикології - науки про отрути) найбільш токсичними з металоорганічних сполук ртуті є алкілртутні з'єднання з коротким ланцюгом, перш за все, метил ртуть.

Ртуть широко застосовується при виготовленні наукових приладів (барометри, термометри, манометри, вакуумні насоси, нормальні елементи, полярографи, капілярні електрометрії і ін.), В ртутних лампах, перемикачах, випрямлячах; як рідкий катод у виробництві їдких лугів і хлору електролізом, як катализатор при синтезі оцтової кислоти, в металургії для амальгамування золота і срібла, при виготовленні вибухових речовин; в медицині (каломель, сулема, ртутьорганічних і ін. з'єднання), в якості пігменту (кіновар), в сільському господарстві (органічні сполуки ртуті) в якості протруйника насіння і гербіциду, а також як компонент фарби морських суден (для боротьби з обростання їх організмами). Ртуть та її сполуки токсичні, тому робота з ними вимагає прийняття необхідних запобіжних заходів.

Ртуть завжди знаходила широке застосування в різних сферах практичної, наукової і культурної діяльності людини. До початку 1980-х рр. було відомо понад тисячу різноманітних областей її застосування. Ось основні з них, в яких ртуть та її сполуки в тій чи іншій мірі використовуються і зараз:

- хімічна промисловість - виробництво хлору і каустику, ацетальдегіду, хлорвінілу, поліуретанів, ртутьорганічних пестицидів, фарб;
- електротехнічна промисловість - виробництво різних ламп, реле, сухих батарей, перемикачів, випрямлячів, ігнітрони і ін .;
- радіотехнічна промисловість і приладобудування - виробництво контрольньо-вимірювальних приладів (термометри, барометри, манометри, полярографи, електрометрії), радіо- і телеапаратури;
- медицина і фармацевтична промисловість - виготовлення очних і шкірних мазей, речовин бактерицидної дії, виробництво вітаміну В, виготовлення зубних пломб (амальгами срібла і міді);
- сільське господарство (отрутохімікати, антисептики);
- машинобудування та вакуумна техніка - виробництво вакуумних насосів і ін;
- військова справа - виготовлення детонаторів, керованих снарядів;
- металургія - отримання надчистих металів, точне лиття, змішення благородних металів;
- гірничча справа (гримуча ртуть);
- лабораторна практика і аналітична хімія.

В енергетиці ртуть використовувалася як робоче тіло в потужних бінарних установках промислового типу, де для генерації електроенергії на перших щаблях застосовувалися ртутно-парові турбіни, а також в ядерних реакторах для відводу тепла. Елементарну ртуть використовують в процесах розділення ізотопів літію. Ртуттю іноді легирують інші метали. Невеликі її добавки збільшують твердість сплаву свинцю з лужноземельними металами. Її навіть використовували при паянні. Ціанід ртуті застосовували у виробництві антисептичного мила.

1.5. Свинець

Свинець - елемент 14-ї групи (за застарілою класифікації - головної підгрупи IV групи), шостого періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, з атомним номером 82. Позначається символом Pb (лат. Plumbum). Проста речовина свинець (CAS-номер: 7439-92-1) - ковкий, порівняно легкоплавкий метал сірого кольору. Свинець - м'який, ковкий і пластичний метал сірого кольору. На повітрі швидко покривається тонким шаром окису, що захищає його від подальшого окислення. В електрохімічному ряді напруг свинець стоїть безпосередньо перед воднем. Розбавлена соляна і сірчана кислоти майже не діють на свинець внаслідок малої розчинності $PbCl_2$ і $PbSO_4$. Легко розчиняється в азотній кислоті. Свинець так само, як і Гідроокис його, розчиняється в лугах, при цьому утворюються плюмбітіони. Всі розчинні сполуки свинцю отруйні. Свинець отримують з сульфідних руд: свинцевий блиск обпалюють до окису свинцю, яку відновлюють вугіллям до металу. Виявляє валентність 2+, а також 4+. З'єднання чотирьох валентного свинцю значно менш стійкі. Свинець широко використовується для виробництва електричних кабелів, кислотних акумуляторів, а також у військовій промисловості. Він входить до складу багатьох сплавів: для підшипників (бабіти), друкарського сплаву і ін. Свинець добре поглинає гамма-промені і використовується для захисту від гамма-випромінювання при роботі з радіоактивними речовинами і рентгенівським випромінюванням. Свинець утворює два простих оксиду PbO і PbO_2 , що відповідають його дво- і чотирьох валентного станом, і два змішаних оксиду Pb_2O_3 і Pb_3O_4 , в яких одночасно проявляються обидві валентності свинцю. Жовтий порошок окису свинцю (свинцевий глет) застосовують для заповнення клітинок акумуляторних пластин, при виробленні деяких сортів свинцевого скла. Сурик Pb_3O_4 - речовина яскраво-червоного кольору, застосовується для приготування олійної червоної фарби, що захищає залізні і сталеві конструкції (напр., Корпусу морських судів) від корозії. Двоокис свинцю PbO_2 - окислювач, застосовується також в акумуляторах. Свинцеві білила - основний карбонат свинцю $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, розчинний в кислотах і лугах, стійкий до впливу світла і вологи. Застосовують для забарвлення судів і ін. Від дії сірководню свинцеві білила темніють внаслідок утворення чорного сульфиду

свинцю (причина потемніння старовинних картин, написаних олійними фарбами). Реставрувати таку картину можна за допомогою розведеної перекису водню: сульфід свинцю переходить в білий сульфат свинцю. Через отруйності.

Застосування Свинцових білил обмежена. В даний час можна перерахувати дуже багато областей застосування свинцю: виробництво акумуляторів, освінцювання внутрішньої поверхні хімічної апаратури, труби для перекачування кислот, стічні труби хімічних лабораторій, військова техніка, виробництво електричних кабелів, свинцевого скла-кришталю, глазури - все це вимагає багато чистого свинцю . Книжки, журнали, газети виготовляються руками людей, яким доводиться працювати з друкарським металом, що містить свинець. Свинцевий пил отруйна. Максимальний вміст свинцю в повітрі на промислових підприємствах не повинно перевищувати 0,00001 мг на літр. Металевий свинець - дуже хороший захист від усіх видів радіоактивного випромінювання і рентгенівських променів. Спробуйте зважити фартух лікаря рентгенолога або його рукавички, і вас вразить їх тяжкість. У гуму фартуха і захисних рукавиць введений свинець, він затримує рентгенівські промені і оберігає організм рентгенологів від їх згубної дії. Розчинні сполуки свинцю застосовуються в медицині як в'язучі, болезаспокійливі і протизапальні засоби. Свинцева примочка відома багатьом. Іноді її називають «свинцевим цукром» за солодкуватий смак. Не слід забувати про велику отруйності свинцевого цукру. Як часто ми зустрічаємо напис на автомашині «бензин етилований». Майже всі автомашини працюють на такому бензині і помітно отруюють повітря міст свинцем. Етиловий бензин містить тетраетил свинець (ТЕС), який зменшує детонацію палива в моторі, але у вигляді летючих сполук надходить з глушників в повітря, яким ми дихаємо.

1.6. Цинк

Елемент цинк (Zn) в таблиці Менделєєва має порядковий номер 30. Він перебуває в четвертому періоді другої групи. Атомний вагу - 65,37. Розподіл електронів по верствам 2-8-18-2.

Цинк являє собою синювато - білий метал, що плавиться при 419° С, а при 913° З перетворюється на пар; щільність його дорівнює 7,14 г / см³. При звичайній температурі цинк досить крихкий, але при 100-110°С він добре гнеться і

прокочується в листи. На повітрі цинк покривається тонким шаром окису чи основного карбонату, що оберігає його від подальшого окислення. Вода майже не діє на цинк, хоча він і стоїть в ряду напруг значно лівіше водню. Це пояснюється тим, що утворюється на поверхні цинку при взаємодії його з водою гідроокис практично нерозчинні і перешкоджає подальшому перебігу реакції. У розбавлених ж кислотах цинк легко розчиняється з утворенням відповідних солей. Крім того, цинк подібно берилію і іншим металам, що створює амфотерні гідроксиду, розчиняється в лугах. Якщо нагріти цинк на повітрі до температури кипіння, то пари його спалахують і згоряють зеленувато-білим полум'ям, утворюючи окис цинку.

У XVI столітті були зроблені перші спроби виплавляти цинк в заводських умовах. Але виробництво "не пішла", технологічні труднощі виявилися нездоланими. Цинк намагалися одержувати так само, як і інші метали. Руду обпалювали, перетворюючи цинк в окис, потім цю окис відновлювали вугіллям.

Цинк, природно, відновлювався, взаємодіючий з вугіллям, але не виплавляється. Чи не виплавляється тому, що цей метал уже в плавильної печі випаровувався - температура його кипіння всього 906°C . А в печі було повітря. Зустрічаючи його, пари активного цинку реагували з киснем, і знову утворювався вихідний продукт-окис цинку.

Налагодити цинкове виробництво в Європі вдалося лише після того, як руду стали відновлювати в закритих ретортах без доступу повітря. Приблизно так само "чорнової" цинк отримують і зараз, а очищають його рафінуванням. Пірометалургійним способом зараз отримують приблизно половину виробленого в світі цинку, а іншу половину-гідрометалургійним.

Слід мати на увазі, що чисто цинкові руди в природі майже не зустрічаються. З'єднання цинку (зазвичай 1-5% в перерахунку на метал) входять до складу поліметалічних руд. Отримані при збагаченні руди цинкові концентрати містять 48-65% цинку, до 2% міді, до 2% свинцю, до 12% заліза. І плюс частки відсотка розсіяних і рідкісних металів ...

Складний хімічний і мінералогічний склад руд, що містять цинк, був однією з причин, якими цинкове виробництво народжувалося довго і важко. У переробці

поліметалічних руд і ще є невирішені проблеми. Але повернемося до пірометалургії цинку - в цьому процесі проявляються суто індивідуальні особливості цього елемента.

При різкому охолодженні пари цинку відразу ж, минаючи рідкий стан, перетворюються на тверду пил. Це трохи ускладнює виробництво, хоча елементарний цинк вважається нетоксичним. Часто буває потрібно зберегти цинк саме у вигляді пилу, а не переплавлять його в злитки.

У піротехніці цинковий пил застосовують, щоб отримати блакитне полум'я. Цинковий пил використовується у виробництві рідкісних і благородних металів. Зокрема, таким цинком витісняють золото і срібло з ціаністих розчинів. Як ні парадоксально, але при отриманні самого цинку (і кадмію) гідрометалургійним способом застосовується цинковий пил-для очищення розчину сульфату міді і кадмію. Але це ще не все. Ви ніколи не замислювалися, чому металеві мости, прольоти заводських цехів та інші великогабаритні вироби з металу найчастіше забарвлюють в сірий колір.

Головна складова частина застосовуваної у всіх цих випадках фарби - все та ж цинкова пил. Змішана з окисом цинку і лляною олією, вона перетворюється в фарбу, яка відмінно оберігає від корозії. Ця фарба до того ж дешева, пластична, добре прилипає до поверхні металу і не відшаровується при температурних перепадах. Мишачий колір швидше гідність, ніж недолік. Вироби, що покривають таким забарвленням, не бути марки і в той же час охайні.

На властивостях цинку сильно позначається ступінь його чистоти. При 99,9 і 99,99% чистоти цинк добре розчиняється в кислотах. Але варто "додати" ще одну дев'ятку (99,999%), і цинк стає нерозчинним в кислотах навіть при сильному нагріванні. Цинк такої чистоти відрізняється і великою пластичністю, його можна витягати в тонкі нитки. А звичайний цинк можна прокатати в тонкі листи, лише нагрівання його 100-150° С. Нагрітий до 250° С і вище, аж до точки плавлення, цинк знову стає крихким - відбувається чергова перебудова його кристалічної структури

Листовий цинк широко застосовують у виробництві гальванічних елементів. Перший "вольтів стовп" складався з кружечків цинку і міді. І в сучасних хімічних джерелах струму негативний електрод найчастіше робиться з цинку.

Значна роль цього елемента в поліграфії. З цинку роблять кліше, що дозволяють відтворити у пресі малюнки і фотографії. Спеціально приготовлений і оброблений типографський цинк сприймає фотозображення. Це зображення в потрібних місцях захищають фарбою, і майбутнє кліше протравлюють кислотою. Зображення набуває рельєфність, досвідчені гравери підчищають його, роблять відбитки, а потім ці кліше йдуть у друковані машини.

До поліграфічного цинку пред'являють особливі вимоги: перш за все він повинен мати дрібнокристалічну структуру, особливо на поверхні злитка. Тому цинк, призначений для поліграфії, завжди відливають в закриті форми. Для "вирівнювання" структури застосовують відпал при 375°C з подальшим повільним охолодженням і гарячої прокаткою. Строго лімітують і присутність в такому металі домішок, особливо свинцю. Якщо його багато, то не можна буде витравити кліше так, як це потрібно. Якщо ж свинцю менше 0,4%, то важко отримати потрібну дрібнокристалічну структуру. Ось у цій крайці і "ходять" металурги, прагнучи задовольнити запити поліграфії.

1.7. Миш'як

Миш'як - хімічний елемент V групи періодичної таблиці, відноситься до сімейства азоту. Відносна атомна маса 74,9216. У природі миш'як представлений тільки одним стабільним нуклідом 75As . Штучно отримані також більше десяти його радіоактивних ізотопів з періодом напіврозпаду від декількох хвилин до декількох місяців. Типові ступеня окислення в з'єднаннях -3, +3, +5. Назва миш'яку в російській мові пов'язують з вживанням його з'єднань для винищування мишей і щурів; латинська назва *Arsenicum* походить від грецького «арсен» - сильний, потужний. Миш'як відноситься до п'яти «алхімічних» елементів, відкритим в середні століття (дивно, але чотири з них - As, Sb, Bi і P знаходяться в одній групі періодичної таблиці - п'ятої). У той же час сполуки миш'яку були відомі з давніх часів, їх застосовували для виробництва фарб і ліків. Особливо цікаво використання миш'яку в металургії.

Звичайно, миш'як був відомий в далекому минулому лише у вигляді його мінералів. Так, в Стародавньому Китаєві твердий мінерал реальгар (сульфід складу As_4S_4 , реальгар по-арабськи означає «рудникового пил») використовували для

різьблення по каменю, однак при нагріванні або на світлі він «псувався», так як перетворювався в As_2S_3 В XI ст. алхіміки розрізняли три «різновиди» миш'яку: так званий білий миш'як (оксид As_2O_3), жовтий миш'як (сульфід As_2S_3) і червоний миш'як (сульфід As_4S_4). Білий миш'як виходив при сублимації домішок миш'яку при випалюванні мідних руд, що містять цей елемент. Конденсуючись з газової фази, оксид миш'яку осідав у вигляді білого нальоту. У XIII в. Альберт фон Больштедт (Альберт Великий) отримав металоподібними речовина, нагріваючи жовтий миш'як з милом; можливо, це був перший зразок миш'яку у вигляді простого речовини, отриманий штучним шляхом. Але ця речовина порушувало містичну «зв'язок» семи відомих металів з сімома планетами; ймовірно, тому алхіміки вважали миш'як «незаконнонародженим металом». У той же час вони виявили його властивість надавати міді білий колір, що дало привід називати його «засобом, вибілюючим Венеру (тобто мідь)». Миш'як був однозначно ідентифікований як індивідуальна речовина в середині XVII ст., Коли німецький аптекар Йоганн Шредер отримав його в порівняно чистому вигляді відновленням оксиду деревним вугіллям. Пізніше французький хімік і лікар Нікола Лемері отримав миш'як, нагріваючи суміш його оксиду з милом і поташем. У XVIII ст. миш'як вже був добре відомий як незвичайний напівметал. У XX ст. були відкриті органічні сполуки, що містять миш'як.

Хоча на вигляд миш'як нагадує метал, він все ж скоріше є не металом: не утворює солей, наприклад, з сірчаною кислотою, але сам є кислото- утворюючим елементом. Тому цей елемент часто називають напівметал. Миш'як існує в кількох алотропних формах і в цьому сенсі дуже нагадує фосфор. Найстійкіша з них - сірий миш'як, вельми крихка речовина, яке на свіжому зламі має металевий блиск (звідси назва «металевий миш'як»); його щільність $5,78 \text{ г / см}^3$. При сильному нагріванні (до 615° C) він переганяється без плавлення (таке ж поведінка характерна для йоду). Під тиском $3,7 \text{ МПа}$ (37 атм) миш'як плавиться при 817° C , що значно вище температури сублимації. Електропровідність сірого миш'яку в 17 разів менше, ніж у міді, але в 3,6 рази вище, ніж у ртуті. З підвищенням температури його електропровідність, як і у типових металів, знижується - приблизно в такій же мірі, як у міді.

Якщо пари миш'яку дуже швидко охолодити до температури рідкого азоту (-196°C), виходить прозоре м'яке речовина жовтого кольору, що нагадує жовтий фосфор, його щільність ($2,03\text{ г / см}^3$) значно нижче, ніж у сірого миш'яку. Пари миш'яку і жовтий миш'як складаються з молекул As_4 , що мають форму тетраедра - і тут аналогія з фосфором. При 800°C починається помітна дисоціація пари з утворенням димерів As_2 , а при 1700°C залишаються тільки молекули As_2 . При нагріванні і під дією ультрафіолету жовтий миш'як швидко переходить в сірий з виділенням тепла. При конденсації пари миш'яку в інертній атмосфері утворюється ще одна аморфна форма цього елемента чорного кольору. Якщо пари миш'яку осаджувати на склі, утворюється дзеркальна плівка. Будова зовнішньої електронної оболонки у миш'яку таке ж, як у азоту і фосфору, але на відміну від них, у нього 18 електронів на передостанній оболонці. Як і фосфор, він може утворити три ковалентні зв'язки (конфігурація $4s^2 4p^3$), і на атомі As залишається неподілена пара. Знак заряду на атомі As в з'єднаннях з ковалентними зв'язками залежить від електронегативності сусідніх атомів. Участь неподіленої пари в комплекс утворень для миш'яку значно ускладнено в порівнянні з азотом і фосфором. Якщо в атомі As задіяні d-орбіталі, можливо розпарювання 4s-електронів з утворенням п'яти ковалентних зв'язків. Така можливість практично здійснюється тільки в з'єднанні з фтором - в пентафторид AsF_5 (відомий і пентахлорид AsCl_5 , але він виключно нестійкий і швидко розкладається навіть при -50°C). В сухому повітрі миш'як стійкий, але у вологому тьмяніє і покривається чорним оксидом. При сублімації пари миш'яку легко згорають на повітрі блакитним полум'ям з утворенням важких білих парів миш'яковистого ангідриду As_2O_3 . Цей оксид - один з найбільш поширених миш'яковмісних реагентів. Він має амфотерні властивості: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ При окисленні As_2O_3 утворюється кислотний оксид - миш'яковий ангідрид: $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$. При його взаємодії з содою отримують гідроарсенат натрію, який знаходить застосування в медицині: $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 2\text{CO}_2$. Чистий миш'як досить інертний; вода, луки і кислоти, що не володіють окисними властивостями, на нього не діють. Розбавлена азотна кислота окисляє його до ортомиш'якової кислоти H_3AsO_3 , а концентрована - до ортомиш'якової H_3AsO_4 :

$3\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}$. Аналогічно реагує і оксид миш'яку (III):
 $3\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}$. Миш'якова кислота є кислотою середньої сили, трохи слабкіше фосфорної. На відміну від неї, миш'яковиста кислота дуже слабка, за своєю силою відповідна борної кислоти H_3BO_3 . В її розчинах існує рівновага $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Миш'яковиста кислота і її солі (арсеніти) - сильні відновники: $\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HI}$. Миш'як реагує з галогенами і сіркою. Хлорид AsCl_3 - безбарвна масляниста рідина, що димить на повітрі; водою гідролізується: $\text{AsCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HAsO}_2 + 3\text{HCl}$. Відомі бромід AsBr_3 і йодид AsI_3 , які також розкладаються водою. У реакціях миш'яку з сіркою утворюються сульфіді різного складу - аж до As_2S_5 . Сульфіді миш'яку розчиняються в лугах, в розчині сульфиду амонію і в концентрованої азотної кислоти, наприклад: $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{KOH} = \text{K}_3\text{AsO}_3 + \text{K}_3\text{AsS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{S}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$, $2\text{S}_5 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $\text{As}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_2\text{AsO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}$. У цих реакціях утворюються тіоарсеніти і тіоарсенати - солі відповідних тіокислот (аналогічних тіосерній кислоті). В реакції миш'яку з активними металами утворюються солеутворені арсеніди, які гідролізуються водою. Особливо швидко реакція йде в кислому середовищі з утворенням арсину: $\text{Ca}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{AsH}_3$. Арсеніди малоактивних металів - GaAs , InAs та ін. Мають алмазоподібну атомну решітку. Арсин - безбарвний дуже отруйний газ без запаху, але домішки надають йому запах часнику. Арсин повільно розкладається на елементи вже при кімнатній температурі і швидко - при нагріванні. Миш'як утворює безліч миш'якорганічних з'єднань, наприклад, тетраметилдіарсин $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. В 1854 паризький професор хімії Огюст Каур синтезував триметиларсин дією метил йодиду на арсенід натрію: $3\text{CH}_3\text{I} + \text{AsNa}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{As} + 3\text{NaI}$. В подальшому для синтезів використовували трихлорид миш'яку, наприклад, $(\text{CH}_3)_2\text{Zn} + 2\text{AsCl}_3 = 2(\text{CH}_3)_3\text{As} + 3\text{ZnCl}_2$.

Для досягнення поставленої мети заплановано вирішення таких завдань:

- Встановити вплив рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на мобілізацію рухомих форм поживних речовин.
- Виявити вплив рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на продуктивність досліджуваних сільськогосподарських культур.
- . Вивчити можливість впливу різних рівнів забруднення ґрунтів важкими металами на надходження в рослини основних макроелементів - азоту, фосфору і калію, і винос їх з врожайністю.

2. МІГРАЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТ-РОСЛИНА– ЛЮДИНА

2.1. Надходження важких металів в ґрунти.

Термін «важкі» застосовують для металів, питома вага яких перевищує 5 г/см³, або атомний номер більше 20, хоча існує й інше визначення, за яким до важких металів належить понад 40 хімічних елементів із атомною масою вище 50 ат. од.

Важкі метали присутні у ґрунті як природні домішки, а причини підвищення їхньої концентрацій пов'язані з діяльністю людини. Упродовж останніх десятиліть у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості спостерігається значне зростання їхнього вмісту у біосфері, атмосфері та гідросфері, тому нині вони є одним із пріоритетних забруднювачів земельних ресурсів. В умовах інтенсивного антропогенного впливу надходження важких металів у агроєкосистему перевищує її захисні (буферні) властивості. Це призводить до зниження врожайності та якості продукції рослинництва, робить її небезпечною для людей і тварин.

Залежно від роду джерела і властивостей розрізняються два типи важких металів:

- 1) літогенні, тобто пов'язані з материнською породою;
- 2) антропогенні, тобто такі, що потрапляють до ґрунту внаслідок діяльності людини.

Забруднення важкими металами, в основному, має локальний характер. Найбільше забруднені території зустрічаються поблизу промислових центрів, великих виробництв, будови транспортних магістралей.

Потрапляючи у ґрунт, важкі метали постійно мігрують, переходячи в ту, чи іншу форму хімічних сполук. Їхня частина піддається гідролізу, інші можуть утворювати важкорозчинні сполуки та закріплюватися у ґрунтового середовищі. У ґрунті важкі метали можуть знаходитися у трьох станах: *необмінному*, *обмінному*, *водорозчинному*. Причому в процесах акумуляції та трансформації металів приймають участь всі види вбирної здатності ґрунтів.

Рослини, як і всі живі організми, можуть протидіяти підвищенню концентрації важких металів лише до певної межі. А подальше збільшення їхньої концентрації веде до пригнічення і загибелі живих організмів. Наслідком

накопичення важких металів у верхніх шарах ґрунту є збіднення видового складу рослин та мікроорганізмів і погіршення умов росту та розвитку культурних рослин.

Забруднення ґрунту є результатом господарської діяльності у минулому і зараз.

Найчастіше ґрунт забруднюється сполуками металів та органічними речовинами, олівами, дьогтем, пестицидами, вибуховими й токсичними речовинами, радіоактивними, біологічно активними горючими матеріалами, азбестом та іншими шкідливими продуктами. Джерелом цих сполук найчастіше є промислові або побутові відходи, захороненні у визначених місцях, або ж несанкціонованих звалищах.

У Європі проблема несанкціонованих звалищ побутових та промислових відходів заслуговує на першочергову увагу. Витрати на подолання наслідків забруднення довкілля у Європі становлять понад 10 млрд. євро.

Досить небезпечним є забруднення ґрунту важкими металами такими, як ртуть, кадмій, свинець, хром, мідь, цинк і миш'як (арсен).

Важкі метали присутні в ґрунті як природні домішки, але причини підвищення їх концентрацій пов'язані з:

- промисловістю (кольорова і чорна металургія, енергетика,
- хімічна промисловість),
- сільським господарством (зрошування забрудненою водою, застосуванням гербіцидів),
- спалюванням викопного палива та відходів,
- автотранспортом.

Забруднення сільськогосподарських земель важкими металами приводить до зменшення врожаю та підвищення їх вмісту в сільськогосподарській продукції.

Збільшення кількості важких металів на луках відбувається переважно у поверхневих (до 5 см) шарах ґрунту. Вони безпосередньо споживаються тваринами під час випасу.

Важкі метали є токсичними і перешкоджають активності мікрофлори ґрунту.

Їх концентрація у ґрунті може зберігатися впродовж десятиліть і навіть століть.

Зменшення обсягів викидів важких металів – найбільш доступний спосіб обмежити їх вплив на ґрунти. Навіть якщо кількість автомобілів збільшується, то у випадку використання бензинів без шкідливих домішок), можна зменшити викиди свинцю.

У Центральній і Східній Європі промислові викиди сполук важких металів все ще залишаються значними.

Запровадження комплексних заходів, що обмежують підкислення ґрунту, можуть ефективно скоротити викиди важких металів. Кількість важких металів у ґрунті може бути зменшена шляхом використання добрив із низьким вмістом металів, заміни неорганічних пестицидів органічними продуктами, а також застосуванням інших методів.

Джерелом важких металів у ґрунтах є:

- а) материнська порода;
- б) атмосферні опади (пил, дощі);
- в) біологічний матеріал - органічні речовини.

Залежно від роду джерела і властивостей важких металів у ґрунті розрізняються два типи важких металів:

- 1) літогенні, тобто пов'язані з матеріалом материнської породи;
- 2) антропогенні, тобто такі, що потрапляють до ґрунту внаслідок діяльності людини.

У другому випадку дуже суттєвими є адсорбційні властивості ґрунту. Вони зумовлені його специфічною будовою: в його складі міцели мінеральних або органічних колоїдів і ґрунтовий розчин. Міцели ґрунтових колоїдів звичайно мають від'ємний заряд, що полегшує обмінну адсорбцію осадження іонів важких металів із ґрунтового розчину до дифузійного шару міцели. Адсорбційні властивості міцели залежать як від типу і будови колоїду, так і від природи катіону. Найбільша адсорбційна здатність, що окреслюється так званою адсорбційною ємністю (загальна кількість катіонів, яка на дифузійному шарі виражається в міліеквівалентах, м. е., на 100 г ґрунту), властива органічним колоїдам.

Залежно від вмісту органічної речовини в ґрунті, в ньому, внаслідок змін адсорбційної здатності, змінюється вміст важких металів, що його визнано за

природний. Адсорбційні здатності катіону зростають разом із його валентністю і залежать від радіусу іону металу в безводному і у водному стані. Найбільш зв'язаними є катіони тривалентні, наприклад, Fe^{3+} , Al^{3+} , а найменш зв'язаними - одновалентні. Сила адсорбції катіонів однакової валентності зростає разом із збільшенням діаметру катіонів у водному стані.

На загальну адсорбційну ємність ґрунту впливають можливість обмінної адсорбції, що виникає з ізоморфного заміщення іонів, незалежно від рН, а також можливість додаткової адсорбції, що пов'язана з дисоціацією протонів активних груп. Останній із зазначених процесів значною мірою залежить від рН, тобто від кислотності ґрунту. Унаслідок зростаючої кислотності ґрунтів під впливом антропогенних процесів зростає участь кислотних ґрунтів із рН ґрунтового розчину нижче 4,65. У таких ґрунтів змінюються адсорбційні здатності, що призводить до зростання концентрації в ґрунтовому розчині деяких форм важких металів.

Катіони, адсорбовані до дифузійного шару колоїду, зазнають обміну з катіонами ґрунтового розчину. Легкість і швидкість обміну катіонів залежить від типу інших катіонів в адсорбційному комплексі, а також від типу аніонів, присутніх у ґрунтовому розчині. Більш легкого звільнення з адсорбційного комплексу зазнають катіони, що утворюють важко розчинні або леткі сполуки з аніонами, присутніми в ґрунтовому розчині. Отже, процеси адсорбції супроводжуються процесами осадження - розчинення солей іонів важких металів і значно рідше - процесами окислення. Присутність іонів H^+ у ґрунтовому розчині зумовлює величину окислювально-відновного потенціалу ґрунту, величина якого визначає перебіг окислювально-відновної реакції іонів важких металів. Значна частина відновних реакцій у ґрунті протікає з участю мікроорганізмів.

Частина хелатів розчиняється у воді та, утворивши у цій формі комплекс із важкими металами, засвоюється рослинами через кореневу систему.

Під час реакцій іонів важких металів у ґрунтовому середовищі функцію специфічних каталізаторів виконують ґрунтові мікроорганізми. Вони є необхідними в специфічних реакціях творення металоорганічних сполук, наприклад, сполук ртуті або миш'яку (CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$). Метил - або загалом алкілртуть і алкіл-миш'як є достатньо стабільними сполуками, що

відіграють суттєву роль в гідробіологічному циклі тих елементів.

Варто зауважити, що реакції алкілування (метилування) також протікають у мулі, де з огляду на зміну розчинності новоутвореної сполуки (алкільні сполуки добре розчиняються) зумовлюють нове проникнення іонів металів до водної маси. Отже, іони важких металів у ґрунті можуть виступати у вигляді як форм лабільних (активних, рухомих), так і форм нелабільних. Форми лабільні, рухомі складаються з іонів металів, що присутні в ґрунтовому розчині і обмінно адсорбовані ґрунтовими колоїдами.

На розподіл важких металів у ґрунті впливають наступні фактори:

Гранулометричний склад ґрунту. Спостерігається прямий зв'язок між ступенем дисперсності ґрунтових частинок і їхньою адсорбуючою властивістю. Підвищена дисперсність субстрату гальмує винесення атомів мікроелементів за межі ґрунтового профілю, сприяє їхньому накопиченню у ґрунті.

Оксиди і гідроксиди. Найбільший вплив на мобільність металів у ґрунті здійснюють оксиди і гідроксиди Fe, Al і Mn. Механізм сорбції являє собою ізоморфне заміщення іонів Fe і Mn на катіони металів. При цьому найбільша спорідненість гідроксидів Fe і Mn проявляється до аналогічних за розміром металів (Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+}).

Реакція середовища. Важкі метали, що потрапили у ґрунтовий розчин кислих ґрунтів, утворюють в основному розчинні органо-мінеральні комплекси.

Карбонати. Карбонати – це ті сполуки, які сильно знижують рухомість мікроелементів і, у тому числі, важких металів у ґрунтах. Механізм цієї дії обумовлений як сорбційними властивостями високодисперсних фракцій карбонатів, так і їхнім опосередкованим впливом, через регуляцію реакції середовища.

Застосування добрив. Систематичне застосування добрив певним чином впливає на вміст мікроелементів у ґрунті і їхнє накопичення у рослинах. Вплив цей різнобічний і складний: добрива змінюють рН ґрунтового розчину і таким чином впливають на ступінь розчинності сполук мікроелементів; вони певним чином впливають на інтенсивність і направленість обмінних реакцій, на процеси акумуляції; підвищуючи врожайність сільськогосподарських культур, сприяють

їхньому росту та виносу мікроелементів з ґрунту; порушують баланс мікроелементів у ґрунті, часто в негативний бік.

Органічна речовина ґрунту. Органічна речовина є інактиватором важких металів у ґрунті: збільшує його буферність, сприяє зниженню токсичної дії металів і перешкоджає їхньому надходженню у рослини.

Процеси взаємодії органічної речовини ґрунту з іонами металів ідентифікуються як іоноутворення, адсорбція на поверхні, хелатування, реакції коагуляції і пептизації. Основними продуктами взаємодії є прості солі (гумати, фульвати) і хелатні сполуки.

Ґрунтова біота. Багатьма авторами було показано, що вміст у ґрунті рухомої форми важких металів динамічний у часі. Причини змін можуть бути різні, однак у більшості випадків коливання пояснюються діяльністю ґрунтових мікроорганізмів і віковими змінами рослин, що впливають на інтенсивність поглинання хімічних елементів. На мікробіологічну діяльність великий вплив здійснює волога ґрунту, яка тісно пов'язана з погодними умовами і тому не може мати певного ритму. Динаміка рухомих форм важких металів може бути значною: максимальні величини можуть переважати мінімальні у 5 разів і більше.

Тип ґрунту. За здатністю міцно фіксувати важкі метали і швидкістю процесу трансформації, що вивчені Н. Г. Зирінім зі співавторами (1985) ґрунти розташовуються у такий ряд: чорнозем типовий > дерново-підзолистий окультурений > дерново-підзолистий неокультурений.

Міграція за профілем ґрунту. Важкі метали, що потрапили у ґрунт, перш за все їхня мобільна форма, підлягають різним трансформаціям. Один з основних процесів, що впливають на їхню частку у ґрунті є закріплення гумусом. Міграційні можливості при цьому в основному знижуються. Саме цим пояснюється їхній підвищений вміст у верхньому найбільш гумусованому шарі ґрунту.

Глибина проникнення важких металів у забруднених ґрунтах звичайно не перевищує 20 см, проте при сильному забрудненні вони здатні проникати і на глибину до 160 см. Найбільшою міграційною здатністю характеризуються Hg і Zn, які, як правило, рівномірно розподіляються у шарі ґрунту на глибині 0- 20 см. Pb частіше накопичується у поверхневому шарі (0-2,5 см), Cd займає проміжне

положення між ними.

Особливості металу. Встановлено, що метали-забруднювачі мають неоднакову здатність до адсорбції, від чого їхня токсичність для рослин при однаковому забрудненні може бути різною. Так, при однакових умовах іон купруму адсорбується у більшій кількості, ніж іон кадмію. Цинк утримується ґрунтами більш міцно, ніж кадмій, тому що найбільша його кількість зв'язана з оксидами заліза. Кадмій, в основному, знаходиться в обмінній формі, а з оксидами заліза зв'язана лише невелика його кількість.

Форми знаходження важких металів у ґрунті. ВМ в ґрунтах присутні в різних формах: в ґрунтовому розчині – у формі вільних катіонів і асоціатів з компонентами розчину; у твердій частині ґрунтової маси – у формі обмінних катіонів і їхніх заряджених комплексних сполук, адсорбованих на поверхні ґрунтових часточок; у вигляді ізоморфних домішок у структурах глинистих мінералів; гелів заліза, алюмінію і марганцю, а також у формі власних мінералів і стійких осадів малорозчинних солей.

2.2. Вплив важких металів на рослини

Інтенсивний розвиток промисловості у другій половині ХХ ст. призвів до значного забруднення природного середовища і різкого погіршення екологічної ситуації у багатьох країнах світу, в тому числі й в Україні [3, 37, 63, 83]. Одним із розповсюджених видів забруднення є потрапляння у природне середовище значної кількості важких металів, які за рівнем екологічної небезпеки поступаються лише пестицидам [73]. В умовах антропогенного навантаження на екосистеми їх вміст у ґрунті, воді та повітрі багатьох регіонів України перевищує гранично допустимі концентрації [36, 47, 63]. Оскільки важкі метали проявляють високу мобільність та біологічну активність і, включаючись у біологічний кругообіг, акумулюються у природному середовищі, це створює несприятливі умови для мінерального мінерального живлення рослин, а відтак призводить до інтоксикації тварин і людини.

На думку Ю.А. Алексєєва, термін "важкі метали" доцільно застосовувати у випадку небезпечних для живих організмів концентрацій елементів з відносною атомною масою більшою за 40 і прирівнювати їх до мікроелементів за нетоксичних

концентрацій в ґрунті, рослинах, тваринах, організмі людини як добриво або добавка до корму для покращення умов росту і розвитку рослин та тварин [2].

Проблема забруднення природного середовища зумовлює зацікавлення до вивчення важких металів як стресового фактора, виявлення механізмів захисту організмів від їхньої токсичної дії. Саме тому дослідження багатьох учених в останні десятиріччя спрямовані на вивчення впливу поллютантів на живі організми, зокрема рослини [16, 17, 37, 38, 55, 61, 65, 69, 71, 73].

Незважаючи на те, що багато важких металів не є необхідними для життєдіяльності рослин, вони можуть активно ними поглинатися і проявляти тривалий негативний вплив та післядію на організм. Токсичні іони поглинаються рослинами і можуть потрапляти у інші живі організми. Це створює передумови до їх нагромадження в рослинній продукції, що, своєю чергою, призводить до інтоксикації тварин і людини. Токсичність важких металів для біоти зумовлена, по-перше, біологічною активністю і доступністю багатьох із них, по-друге, стійкістю їх сполук у природному середовищі, оскільки на відміну від органічних речовин, іони металів слабо трансформуються і, потрапивши в біогеохімічний цикл, залишаються у ньому, по-третє, можливістю в невисоких концентраціях спричиняти значні негативні ефекти [10, 23, 24]. За токсичністю, поширенням, здатністю нагромаджуватись у ланцюгах живлення пріоритетними забруднювачами природного середовища визнано такі важкі метали: Hg, Pb, Cd, As, Cu, V, Sn, Zn, Sb, Mo, Co і Ni. З них ртуть, свинець і кадмій найбільш токсичні [2, 22, 26].

Джерела надходження важких металів можна умовно розділити на дві групи: природні і техногенні [2, 34, 43].

Серед природних джерел найбільше значення мають вивітрювання і розчинення гірських порід і мінералів, ерозія та вулканічна діяльність [3, 22]. Основним джерелом забруднення природного середовища важкими металами є продукти спалювання палива, відпрацьовані гази автомобільного транспорту, газоподібні викиди і стічні води підприємств, особливо гірничовидобувної і хімічної промисловості, металургія, електроенергетика (теплові електростанції), побутові відходи, внесення в ґрунт хімікатів, у тому числі добрив [9, 48]. З

природних і техногенних джерел поллютанти потрапляють у екотопи у формі різноманітних хімічних сполук, змінюють кислотність і засоленість, хімізм водних розчинів, порушують баланс і колообіг речовин [51, 73]. Вважають, що сполуки важких металів промислових викидів термодинамічно нестійкі й у природних умовах порівняно швидко утворюють стійкіші форми, внаслідок чого інтенсивність включення у біохімічний колообіг сполук металів із техногенних джерел набагато вища, ніж з природних [36, 75].

Техногенне навантаження на різні екосистеми розподілено нерівномірно. Найбільшого токсичного впливу зазнають компоненти наземних екосистем, оскільки джерела надходження важких металів розташовані переважно на суходолі. Частина промислових викидів, що потрапляє в природне середовище у вигляді аерозолів, переноситься на значні відстані, спричинюючи масштабне забруднення атмосфери. Інша частина промислових викидів потрапляє у водойми із гідрохімічним стоком, нагромаджуючись у гідробіонтах і донних відкладах [44]. Значна кількість іонів металів акумулюється у ґрунтах поблизу промислових підприємств і автошляхів, зумовлюючи локальне забруднення територій [22, 48, 80]. У ґрунтах найбільша кількість важких металів знаходиться у верхньому гумусовому горизонті і зв'язується із гумусовими речовинами, що зумовлено біологічним перенесенням металів із нижніх шарів ґрунту мікроорганізмами і кореневими системами рослин, а також режимами випаровування ґрунтів [51].

Ґрунт, як й інші природні утворення, має здатність до самоочищення і характеризується різною поглинальною здатністю щодо різних хімічних елементів. За умов незначного забруднення важкі метали, зв'язуючись із компонентами ґрунту, утворюють малоактивні форми і потрапляють у тверду фазу ґрунту, що зумовлює безпечне існування біоти. Підвищення концентрації іонів металів у природному середовищі часто пов'язано з іншими видами забруднення, наприклад, із закисленням ґрунтів. Унаслідок випадання кислотних опадів підвищується рухомість таких елементів як Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, але знижується мобільність Mo, As, Cr, і важкі метали потрапляють у рідку фазу ґрунту, абсорбуючись на колоїдах ґрунтового поглинального комплексу [1, 2, 26].

Комплекси, що утворюються ґрунтовими кислотами з солями багатьох

важких металів, порівняно добре розчинні в умовах нейтрального, слабокислого і слаболужного середовищ. Саме тому металоорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на значні відстані. Особливо важливо це для маломінералізованих і, насамперед, поверхневих вод, у яких утворення інших комплексів є неможливим [44]. У водних екосистемах важкі метали можуть перебувати у різних формах: завислих часточок і колоїдів, простих і складних гідратованих катіонів та аніонів, моно- і поліядерних гідроксокомплексів, низько- і високомолекулярних комплексних сполук з неорганічними і органічними лігандами різної структури і міцності. Для водних організмів особливу небезпеку становлять завислі, колоїдно-дисперсні і розчинні форми токсичних елементів [137].

Стан іонів металів у природному середовищі значною мірою визначає їхню біологічну активність, оскільки токсичність металів залежить не лише від концентрації, а й від хімічної форми, у якій метал потрапив до організму. Особливо небезпечними є леткі й органічні сполуки Hg, Se, Te, As, Pb, Pd, Cd, які потрапляють у природне середовище з відпрацьованими газами автомобільного транспорту або з найдрібнішим техногенним пилом [3, 120]. Не зв'язані у комплекси іони важких металів є найбільш токсичними, що неодноразово підтверджено у лабораторних і польових дослідженнях їх впливу на різні групи організмів [137].

Техногенне забруднення природного середовища у локальних масштабах є токсичним чинником, який лімітує виживання багатьох видів живих організмів. Під впливом іонів металів у рослин порушується обмін речовин і функціональна активність, ініціюються різні механізми з метою не допустити або ліквідувати негативні зміни на різних рівнях: молекулярному, субклітинному, клітинному, організмовому та популяційному [74]. Важкі метали, потрапляючи у надлишкових концентраціях у живі організми, спричиняють канцерогенні (As, Zn, Cr, Pb, Co, Hg), мутагенні (Cr) і тератогенні (Pb, As, Co, Ni) ефекти [73]. Вони здатні заміщувати мікроелементи в реакційних центрах ферментів, змінюючи їх функціональну активність та структуру, порушувати нуклеїновий обмін, біосинтез білків [56, 62, 65]. Інтотоксикація рослин може відбуватися внаслідок надходження важких металів в організм через корені із забруднених ґрунтів. Метали, що знаходяться в атмосфері разом з частинками пилу можуть потрапляти в тканини рослин через продири і в

умовах сильного забруднення повністю їх заповнювати, що призводить до порушення метаболізму рослин, зміни його фізіологічної (у тому числі й фотосинтетичної) діяльності, а в критичній ситуації і до загибелі. Крім того, надлишок важких металів негативно впливає на клітинні органели, змінюючи їх структуру і властивості [11, 24]. На відміну від фізіологічно активних металів, для яких характерні іонні зв'язки, токсичні метали утворюють ковалентні, що і перешкоджає нормальному перебігу фізіологічних процесів. Встановлено негативний вплив важких металів на дихання, фотосинтез, азотний обмін, синтез хлорофілу в рослин [52, 53, 71]

Показано, що у випадку надлишкового надходження іонів металів, рослинний організм здатний до певної міри мобілізувати внутрішні резерви для збереження гомеостазу, проте через деякий час неминуче порушується його обмін речовин [56, 73]. Окрім цього, спостерігається неспецифічність токсичної дії поллютантів. Різні за хімічним складом емісії промисловості і відпрацьовані гази автотранспорту спричинюють подібні симптоми пошкодження рослин. Це підтверджено і лабораторними дослідженнями впливу важких металів на життєдіяльність рослин. Виживання рослин в умовах техногенно забрудненого середовища забезпечується завдяки надійності, лабільності, репараційних та преадаптивних можливостей їх структурно-функціональних систем, а також фундаментальної здатності до адаптивних змін, у тому числі на рівні організму [36, 37, 55].

Нагромадження важких металів в екосистемах негативно впливає не лише на живі організми та їх популяції, а й на біопродукційні процеси загалом. Техногенні поллютанти діють на біотичні системи як біохімічні агенти, а порушуючи ультраструктуру клітин, фізіологічні процеси і метаболізм рослин, впливають на видовий склад угруповань, внутрішньовидове різноманіття, процеси розмноження і відновлення, продуктивність і стійкість до патогенів [37, 50, 76, 81].

У зв'язку зі збільшенням антропогенного навантаження на природні екосистеми, токсичні сполуки різного походження істотно впливають на життя організмів та їх угруповань. Біологи ще в минулому столітті виявили, що в багатьох містах, де для опалювання використовували вугілля, зникли мохи,

зокрема, епіфіти. Згодом виявилось, що основною причиною отруєння епіфітів були оксиди сірки, яка є особливо токсичною не лише як сама сполука, але й через так звані „кислотні дощі”. Поблизу джерел забруднення (автомобільні траси, промислові підприємства) мохи або зовсім не поселялися, або їх видовий склад був збідненим. З віддаленням від зон забруднення видове різноманіття мохів зростало [4, 46, 47, 83].

Інтегральною реакцією на підвищення концентрацій важких металів у природному середовищі є зниження життєдіяльності одних рослин і відмирання інших, унаслідок цього на антропогенно змінених територіях зменшується видове різноманіття і домінують види, стійкі до впливу поллютантів [36]. У промислових районах фітоценози здебільшого формуються видами, менш чутливими до підвищених концентрацій поллютантів. Мохи, завдяки високій толерантності, є одним із важливих компонентів техногенних екотопів, оскільки вони дають можливість охопити різні рівні забруднення (від тих, які не впливають на екосистеми, до тих, які становлять реальну загрозу для їх функціонування та життєдіяльності). Анатомо- морфологічні особливості структури зумовлюють здатність бріофітів акумулювати у тканинах високі концентрації токсичних елементів, тому їх часто використовують для екологічного моніторингу у багатьох країнах [29, 46, 47,].

Таким чином, проблема забруднення важкими металами, як чинник екологічної небезпеки, залишається актуальною і зумовлює необхідність вивчення та аналізу процесів, які би забезпечили виживання рослин в умовах антропогенно трансформованого природного середовища. Дослідження захисних реакцій рослин, направлених на забезпечення цілісності онтогенезу рослин в умовах зростаючого забруднення поллютантами, важливе як із теоретичної, так і практичної точки зору у зв'язку із необхідністю збереження і відновлення видового різноманіття ценозів складання прогнозів їх розвитку і продуктивності, а також встановлення можливості використання рослин для оцінки рівнів забруднення природного середовища.

2.3. Перехід важких металів з ґрунту в рослини

Зростаючий вплив господарської діяльності людини на природне середовище досяг рівня, за якого відбуваються істотні зміни в усіх компонентах біосфери. Складна економічна ситуація не дозволяє промисловим підприємствам приділяти належну увагу охороні навколишнього середовища. Як наслідок – порушення екологічної рівноваги, посилення негативного впливу антропогенних факторів на всі ланцюги екосистеми. Від якості навколишнього середовища залежить здоров'я населення – тільки чиста природа гарантує людині конституційні права «на забезпечення екологічної безпеки і підтримання екологічної рівноваги на території України, збереження генофонду українського народу» [Конституція України ст. 50].

Одним із найсильніших факторів знищення компонентів біосфери є забруднення середовища, передусім хімічними речовинами. Найбільш небезпечними забруднювачами атмосферного повітря, ґрунту, води, рослинності, а в подальшому – тварин і людини, є важкі метали (ВМ).

Зерно є одним із найважливіших джерел багатства будь-якої держави. У світовому землеробстві та в Україні зокрема, зернові культури постійно домінували, а зерну і нині відводиться особливе місце серед сільськогосподарської продукції, як гаранту продовольчої безпеки.

Аграрний сектор України є одним із найбільших виробників та експортерів зерна в Європі та світі, збираючи щорічно 50–60 млн. тонн. Значення розвитку зернового господарства, як стратегічної галузі, зумовлюється сталим попитом і високою потребою людей у споживанні продуктів харчування, виготовлених із зерна .

Як свідчить Є. В. Новожилова та С. Денарт (2006), безпека зернової продукції є пріоритетом на всіх стадіях харчового ланцюга. Основою гарантування безпеки зернових культур в Україні є контролювання у зерні та продуктах його переробки залишкової кількості пестицидів, нітратів, радіонуклідів і важких металів.

З кожним роком усе гостріше постає проблема забруднення природного ґрунтового середовища токсичними речовинами, які мають здатність накопичуватися у ґрунті і згодом переноситися у зернову продукцію .

Ведення інтенсивного сільського господарства за сучасних аграрних технологій неможливе без застосування добрив. Практика їх використання розширюється і постійно вдосконалюється .

Вплив добрив на довкілля багатобічний і за дотримання всіх технологічних рекомендацій має позитивний характер. Проте їх тривале і систематичне застосування у дозах, що значно перевищують винос поживних речовин сільськогосподарськими культурами, може призвести до низки негативних змін властивостей ґрунту, порушення природних циклів та режимів .

До основних токсикантів, що забруднюють зернову продукцію належать: нітрати, нітроти та нітрозаміни; важкі метали; поліхлор- та полібром-, ди- та трифеніли; пестициди та радіонукліди .

Нітрати – це добре розчинні у воді солі азотної кислоти, які потрапляють в рослину з ґрунту. Вони є джерелом азоту для синтезу амінокислот, білка та інших сполук.

Самі нітрати малотоксичні. Потенційна їх небезпечність зумовлена тим, що в надмірних кількостях в організмі нітрати перетворюються на нітроти, які і викликають порушення роботи організму через загальнотоксичну, канцерогенну та тератогенну дії .

Однак підвищений вміст нітратів у рослинах може бути зумовлений не тільки застосуванням великих доз азотних добрив, а й низкою інших чинників, пов'язаних із метаболізмом нітрогеновмісних сполук. Такими чинниками є співвідношення різних поживних речовин у ґрунті, освітлення, температура, вологість та ін. Чинники, що гальмують процес фотосинтезу, сповільнюють швидкість відновлення нітратів і включення їх до складу білків.

Підвищений вміст нітратів у рослинній продукції небезпечний для здоров'я людини. Людина порівняно легко переносить дозу 150–200 мг нітратів за добу,

500 мг вважається гранично допустимою дозою, а 600 мг за добу – доза, токсична для дорослої людини.

Вважають, що реакція зернових культур на забруднення ґрунтів важкими металами неоднакова. Найбільш толерантні до них озиме жито, озима пшениця, овес, ячмінь. Найбільш високий адаптивний потенціал має жито, а низький –

ячмінь. Екологічно безпечний урожай зернових колосових культур формується при вмісті у ґрунті важких металів на рівні 1–2 кларків або меншому вдвічі від максимально-допустимого рівня у ґрунті. Лише на фоні 5–6 кларків спостерігається пригнічення росту рослин, знижується їх продуктивність і якість продукції. Соняшник і кукурудза витримують забруднення ґрунту важкими металами до 4 кларків або 1,0–1,5 максимально-допустимого рівня.

Надходження важких металів у зернову продукцію через мінеральні добрива значно менше в порівнянні із загальним забрудненням екосистем, але і відкидати їх також не можна. В добрива і пестициди важкі метали потрапляють із сировиною та в результаті недосконалості технологічних прийомів їх виробництва. При внесенні азотних добрив у ґрунт надходить 174,4 мг/кг свинцю та 1,3 мг/кг кадмію, фосфорних добрив – свинцю 138,1 мг/кг та 2,7 мг/кг кадмію.

Значна частина важких металів, що знаходиться у мінеральних добривах, перебуває у потенційно рухомій формі (кислоторозчинній). В певних умовах іони важких металів, які присутні в мінеральних добривах і мають високу рухомість у ґрунті, переходять до рослин, накопичуючись у великих кількостях і за трофічними ланцюгами живлення надходять до організму тварин та людини.

Більшістю дослідників встановлено, що основними видами мінеральних добрив, що використовуються в рослинництві та можуть містити важкі метали, є здебільшого аміачна селітра, нітроамофоска та ін. При вирощуванні зернових та кормових культур, найбільше використовують аміачну селітру, а при вирощуванні технічних культур – застосовують поєднання аміачної селітри з нітроамофоскою. Проте, як правило, норма внесеної аміачної селітри вища, ніж нітроамофоски.

Значна популярність аміачної селітри серед сільськогосподарських виробників визначається високим вмістом мінерального азоту в добриві (34 %), оптимальним поєднанням нітратної та аміачної форми азоту, швидкою дією, зручністю транспортування і внесення, низьким випаровуванням при поверхневому внесенні і недостатній кількості вологи в ґрунті, а відтак – необов'язковістю загортання в ґрунт, малою фізіологічною кислотністю добрива, що несуттєво підкислює ґрунт. Основна перевага аміачної селітри – істотна позитивна реакція на добриво культурних рослин зростанням вегетативної маси.

Величина збільшення урожайності сільськогосподарських культур від аміачної селітри, залежно від норми її внесення, може становити 30–50 %.

Необґрунтоване використання органічних добрив у рослинництві також забруднює ґрунти важкими металами. Зокрема, разом із однією тонною підстилкового гною у ґрунт потрапляє близько 25 г цинку, 4 г міді та 0,3 г кобальту. Відомо, що один кілограм сухої маси органічних добрив містить свинцю – 6,6–16 мг, цинку 15–250, міді – 2–60, кадмію – 0,3–0,8, марганцю – 30–550, нікелю – 7,8–30 мг.

На кінець 20 століття в світі накопичено: Cu – 30 млн. т.; Zn – 200 млн. т.; Cr – 70 млн. т.; Ni – 35 млн. т.; Cd – 0,6 млн. т.; Hg – 0,5 млн. т. Ще ніколи природа не зазнавала такого навантаження важких металів на поверхню землі, в біосфері. Крім того, джерелом забруднення біоценозів можуть бути зрошення водами з підвищеним вмістом важких металів, внесення осадів побутових стічних вод в ґрунти в якості добрив, вторинне забруднення внаслідок виносу важких металів з відвалин рудників чи металургійних підприємств водними чи повітряними потоками, надходження великої кількості важких металів при постійному внесенні високих доз органічних та мінеральних добрив, пестицидів, що містять важкі метали. З добрив найбільш вагомим джерелом забруднення, як за складом, так і за вмістом є фосфорні добрива. Так, вміст їх в фосфоритах може досягати 1000 мг/кг, в апатитах – 32 мг/кг, в фосфоритному борошні – 21 мг/кг, в подвійному суперфосфаті – 15 мг/кг. При внесенні 100 кг/га суперфосфату в ґрунт надходить до 0,22 г миш'яку, 17 г кадмію, 24,3 г хрому, 9,2 г свинцю, 143 г цинку, що протягом 100 років може призвести до збільшення в ґрунті тільки за рахунок фосфорних добрив кадмію на 12 %, свинцю на 3,1 %, цинку на 9,6 %.

Фосфатна сировина містить також 0,5–5 % фтору, а у фосфоритах знаходиться понад 3,7 % фтору. З кожною тонною фосфоритного борошна на поля надходить 19–37 кг фтору, що в більшості своїй малоактивний. Фтор з фосфатної сировини переходить у водорозчинні добрива, причому його концентрація і активність збільшуються по мірі збагачення добрив фосфором. Рухомі форми фтору здатні вступати в сполуки з різними речовинами, що може порушити екологічну безпеку агроєкосистеми.

Сам термін «важкі метали» характеризує досить велику групу забруднюючих речовин і в останній час набув досить широкого розповсюдження. Кількість елементів, що відносять до групи важких металів, змінюється в широких межах. Як критерії використовують численні характеристики: атомна маса, щільність, токсичність, розповсюдженість у природному середовищі, ступінь використання у природних та техногенних циклах.

Важкі метали – це елементи, щільність яких складає більше 6 г/см³, а відносна атомна маса – понад 50 а.о.м. Переважна частина важких металів, зокрема Zn, Pb, Cu та Cd, є токсичними .

Небезпечність важких металів для рослинних агроценозів в першу чергу визначається їх рухомістю у ґрунті – першому середовищі, куди вони надходять у результаті господарської діяльності людини і обумовлює їх подальшу долю – міграцію у природні води, переміщення за трофічними ланцюгами, накопичення у біологічних об'єктах.

Більшість важких металів відносять до елементів слабого і дуже слабого біологічного поглинання. Але навіть в невеликих кількостях важкі метали можуть виявляти сильну токсичну дію на живі організми, через те, що здатні заміщувати мікроелементи в реакційних центрах ферментів, змінюючи їх функцію, брати участь в нуклеїновому обміні, біосинтезі білків, каталізувати реакції без ферменту, що в більшості випадків повністю пригнічує дію ферменту. Ознаки отруєння важкими металами спостерігаються при вмісті в організмі людини: Pb – 200–400 мкг/л крові, Cu – 60–100 мкг/кг, Cd – до 20 мкг/л крові, а ГДК Pb в крові людини становить 600–1000 мкг/л. Канцерогенна дія важких металів залежить від хімічної форми, в якій метал надходить до живого організму. Найбільш токсичними є сполуки важких металів з органічними радикалами. Їх небезпечність полягає в тому, що вони здатні входити безпосередньо до водних та наземних трофічних ланцюгів .

По своїй токсичності, розповсюдженості, здатності накопичуватись у трофічних ланцюгах важкі метали (близько 10 елементів) визнано пріоритетними забруднювачами біосфери. Серед них – Pb, Cd, Hg, Cu, V, Co, Zn, Ni .

За токсичністю метали посідають друге місце після пестицидів. За обсягом викидів у навколишнє природне середовище вони займають перше місце. Такі метали, як свинець, кадмій, ртуть, є надзвичайно токсичними для людини і тварин навіть у дуже малих концентраціях.

Деяка частина із цих елементів відіграє важливу роль, підвищуючи біологічну активність ферментів, гормонів та вітамінів.

Свинець не належить до переліку необхідних мікроелементів і небезпечним токсикантом глобального значення.

Сучасна біосфера інтенсивно забруднюється свинцем у результаті життєдіяльності людини. Його виявлено в усіх рослинах, організмах тварин та у людей.

Характеризуючи свинець, необхідно сказати, що у сполуках він має валентність II та IV і утворює невелику кількість ковалентних зв'язків. Він характеризується низькими міграційними властивостями. У ґрунті свинець може накопичуватись у великих концентраціях. Цей елемент відносять до особливо небезпечних забруднювачів через його токсичність та інтенсивність надходження у навколишнє середовище. Свинець може накопичуватись у органах і тканинах організму тварин і людини.

Кадмій – це хімічний елемент з високою токсичною дією і за хімічними властивостями він є аналогом цинку. Цей елемент був відкритий німецьким хіміком Ф. Штомейєром у 1817 році. Він належить до II групи періодичної системи Менделєєва, його порядковий номер – 48, атомна маса – 112,4.

Токсична дія високих концентрацій важких металів на рослину може проявлятися в порушенні надходження і розподілу інших хімічних елементів, тобто приводити до дисбалансу компонентів живлення у рослинах. Взаємодія елементів може бути антагоністичною та синергічною, що визначається властивостями елементів, ґрунту та фізіологічними особливостями рослин. Так, наприклад, надлишковий вміст Cd у ґрунті призводить до зменшення в рослині кількостей фосфору, кальцію, магнію, заліза, цинку; надлишковий вміст цинку – до зменшення вмісту водню, міді, заліза; свинцю – до зменшення вмісту фосфору, кальцію, магнію, заліза, цинку, міді.

Потрапляючи в ґрунт, кадмій порівняно легко проникає з коренів у надземні органи рослин і у відносно великих кількостях, у тому числі, й в органи асиміляторів. В переміщенні і розподілі в рослинах кадмій повторює близький по хімічних властивостях цинк, як відомо, особливо необхідний репродуктивним органам. Між поглинанням кадмію і цинку рослиною існує прямий зв'язок, але все-таки перший надходить з коренів у рослину менш енергійно .

Основний шлях надходження кадмію в рослини здійснюється через ґрунт, хоча не виключається потрапляння його в рослини через листя.

Концентрація кадмію у перерахунку на суху речовину в рослинах становить 1×10^{-4} %. Середній вміст кадмію в сухій речовині для зерна злаків коливається в межах 0,013–0,22 мг/кг, в бобових культурах – 0,08–0,28, в травах – 0,07–0,27 мг/кг.

Мідь відносять до помірно токсичних елементів. Вона широко використовується, зокрема, в машинобудуванні, хімічній промисловості та інших галузях народного господарства. У сільському господарстві застосовують ряд препаратів, що містять сполуки міді, наприклад, фунгіциди, антигельмінти та ін. На відміну від інших досліджуваних металів, мідь вважається необхідним для життя елементом, так як є складовою активних груп багатьох ферментів.

Мідь виконує ряд функцій в організмі, а саме: бере участь у кровотворенні, сприяє перетворенню заліза в органічно зв'язану форму, що в свою чергу посилює синтез гемоглобіну, бере участь у вуглеводному та мінеральному обміні речовин.

Доведено, що інтенсивність забруднення ґрунтів важкими металами підвищується у напрямку переважаючих вітрів.

Відомо, що концентрація важких металів у рослині може перевищувати в десятки і навіть сотні разів їх концентрацію в ґрунті.

Важливою залишається проблема забруднення зернової продукції стійкими органічними забруднювачами, серед яких основне місце посідають пестициди.

Пестициди – отрутохімікати, які широко використовують, як ефективний засіб боротьби зі шкідниками і хворобами рослин та засіб захисту тварин від ектопаразитів. Отрутохімікати також застосовують для боротьби з гризунами – переносниками заразних хвороб (енцефаліт, малярія, висипний і поворотний тифи, сонна хвороба і багато інших). Залежно від виробничого призначення розрізняють

кілька груп пестицидів. Серед них найбільше значення мають: інсектициди (знищують шкідливих комах), бактерициди і фунгіциди (впливають на бактеріальні та грибові збудники хвороб рослин); акарициди (знищують кліщів), зооциди (знищують гризунів); нематоциди (знищують молюсків і

слизняків) та гербіциди (знищують бур'яни, а також використовуються для протруювання насіння). Багато препаратів мають комбінований ефект, тобто діють водночас як інсектициди і фунгіциди (інсектофунгіциди), як інсектициди й акарициди тощо. До пестицидів належать різні за хімічним складом речовини: фосфорорганічні сполуки (ФОС); хлорорганічні сполуки (ХОС); ртутьорганічні сполуки (РОС); карбаміди; нітрофенольні сполуки; препарати, які містять мідь; біологічні препарати .

Пестициди відносять до групи стійких органічних забруднювачів (СОЗ). Згідно Стокгольмської конвенції про СОЗ, до групи СОЗ віднесені: алдрин, хлордан, ДДТ, діелдрин, ендрин, гептахлор, гексахлоробензен, мірекс, токсафен, дікофол, ендосульфат, ліндан, метоксихлор, пентахлорофенол. Пестициди у процесі застосування можуть потрапляти в атмосферу, воду, ґрунт, забруднюючи харчові продукти. Шкода, яка завдається пестицидами живій природі, не піддається точній оцінці – але цілком точно можна сказати, що вона величезна. Головне значення тут мають два фактори: те, що всі синтетичні пестициди – речовини, чужі живій природі та недоступні метаболічному розкладу і те, що практично всі вони здатні до біоаккумуляції, тобто містяться в живих організмах в більших концентраціях, ніж в середовищі. Природа токсичності пестицидів різноманітна – це може бути канцерогенний або мутагенний ефект, дія на дихальну, ендокринну, імунну, нервову системи. Ступінь токсичності пестицидів визначається мірою легкості їх проникнення крізь шкіру, здатністю до накопичення в організмі (кумуляції), ступенем і швидкістю знешкодження і видалення з організму.

Застосування пестицидів є невід'ємною складовою частиною сучасних технологій вирощування зернової продукції, адже потенційні щорічні збитки від шкідливих організмів, якщо не вести з ними боротьби, досить масштабні. Однак, захищаючи врожаї, слід думати і про наслідки. Особливе навантаження пестицидів проявляється при впровадженні інтенсивних технологій. Пестицидне

навантаження при вирощуванні культур у ряді випадків досягає значних обсягів, що неодмінно призводить до забруднення продукції рослинництва токсичними речовинами.

Протягом 40 років у світовому сільському господарстві широко використовували персистентні хлорорганічні пестициди. Серед них є супертоксиканти, а саме ДДТ і його метаболіти та ГХЦГ і його ізомери.

Р. J. Middeldorp (2005) встановлено, що хлорорганічні пестициди проявляють мутагенний, тератогенний, ембріотоксичний, гонадотоксичний та канцерогенний ефекти. Viroj Wiwanitkit (2007) зазначає, що застосування ДДТ відіграло вирішальну роль у боротьбі з переносниками таких хвороб, як тиф і малярія .

Зернові культури мають слабку здатність до накопичення хлорорганічних пестицидів. При вирощуванні коренеплодів, сільськогосподарських культур родини гарбузових, бобових можливе значне забруднення біомаси токсичними речовинами через виражену здатність до біокумуляції хлорорганічних пестицидів .

Внаслідок техногенної катастрофи на Чорнобильській АЕС значні території сільськогосподарських угідь зазнали радіоактивного забруднення, тому досить важливим є дослідження якості зернової продукції на забруднення радіонуклідами.

Відомо , що біля 90 % важких металів, від їх загального надходження в агроєкосистеми з мінеральними добривами, накопичується у ґрунті. Решта здатна включатися в колообіг та мігрувати у рослинницьку продукцію, а потім в організм людини. Найбільш поширеними важкими металами, що здатні у значній мірі мігрувати з ґрунту в організм – є свинець, кадмій, миш'як .

Міграція хімічних елементів у ландшафтах Лісостепу має біогенний і механічний характер, обумовлений біогенною концентрацією поживних елементів і механічним розсіюванням хімічних елементів, у тому числі важких металів .

Маючи властивості міграції, важкі метали забруднюють усі компоненти біосфери, а саме: ґрунт, рослину, воду та повітря .

В агроєкосистемі підсистему ґрунт-рослина розглядають як початкову ланку трофічного ланцюга ґрунт-рослина-тварина-людина. Надлишок важких металів викликає пригнічення росту та розвитку рослин через порушення обмінних процесів, зниження інтенсивності фотосинтезу.

Важкі метали включаються в колообіг та накопичуються в продуктах харчування, а кінцевим результатом є концентрація в живих організмах. К. М. Ситник (1987) встановив, що близько 70 % свинцю людина отримує з продуктами харчування. Вміст свинцю залежить від регіону і складає в середньому 0,01–1 мг/кг продукту. Кадмій, акумулюючись у рослинах, легко потрапляє у харчові продукти, а через них – в організм людини. Миш'як присутній у більшості харчових продуктів, оскільки широко розповсюджений в оточуючому середовищі.

Міграція і трансформація хімічних елементів, у тому числі і токсичних елементів, за законом В. І. Вернадського «здійснюється або при безпосередній участі живої речовини, або ж вона протікає в середовищі, геохімічні особливості якого зумовлені живою речовиною як тією, що заселяє дану систему сьогодні, так і тією, що діяла в біосфері протягом геологічної історії». Тому рослинні організми є важливими складовими, що впливають на міграцію важких металів у біосфері [90, 91]. Міграція токсикантів у системі «добриво-грунт-рослина» є складний процес, який залежить від багатьох факторів, що впливає як безпосередньо на рослину, так і опосередковано, через інші компоненти екосистеми на людину. Найбільша кількість важких металів накопичується в кореневій системі та вегетативних органах .

Встановлено, що на міграцію важких металів до рослини впливають фактори, котрі визначають рухомість цих металів: вміст у ґрунті аніонів, які утворюють з важкими металами розчинні і нерозчинні солі; ступінь кислотності ґрунту; вміст у ґрунті речовин з високою сорбційною здатністю; кількість органічної речовини, що утворює з важкими металами комплексні сполуки.

Сільськогосподарські культури визначаються різною їх чуйністю на рівень вмісту металів у ґрунті, причому ця чуйність у рослин проявляється як в залежності від виду, сорту, так і за розподілом металів у вегетативних і регенеративних органах. Різне накопичення важких металів у рослинах викликано існуванням біологічних бар'єрів в системі: ґрунт-корінь-стебло (листя) – регенеративний орган. Зазвичай найбільше накопичення важких металів спостерігається у вегетативних органах, найменше – у регенеративних, наприклад, при вмісті в ґрунті 800 мг/кг свинцю в соломі жита виявлено 9 мг/кг, а в зерні – 0,9 мг/кг. Чуйність рослин на

окремі метали можна простежити на прикладі кадмію, найбільш чутливими до надлишку кадмію є соя, салат, шпинат, а стійкими – рис, томат, капуста.

Поглинання хімічних елементів рослинністю означає їх залучення до малого чи великого біогеохімічного кругообігу речовин. Інтенсивність залучення різних елементів у цей процес неоднакова. Усі елементи за інтенсивністю біологічного поглинання можна розділити на дві групи. До першої належать ті, концентрація яких у золі більша, ніж в земній корі. Особливо активно рослини поглинають бор, бром, йод, цинк і срібло. До другої групи належать елементи з низькою інтенсивністю поглинання. Поглинання хімічних елементів рослинами – процес, значною мірою регульований організмом.

За великих рівнів забруднення інактивація токсикантів у ґрунті стає неповною і потік іонів починає атакувати коріння. Частина іонів рослина здатна переводити в неактивний стан ще до проникнення їх у коріння: зв'язувати за допомогою корневих виділень і адсорбувати на зовнішній поверхні коріння. Та все ж значна їх кількість потрапляє в корінь, де частково адсорбується на стінках. Якщо в клітині кореня проникає токсичних іонів усе ж більше допустимого рівня, то починає діяти ще один механізм захисту, який переводить їх надлишок у вакуолі. За переміщення по тканинах рослини, елементи можуть бути поглинуті клітинними стінками, а також нейтралізовані присутніми в клітинному соку органічними сполуками. Для проникнення в клітину листка елемента необхідно здолати клітинну мембрану, тобто як і в коренях тут діє механізм вибіркового поглинання.

Поглинання важких металів ґрунтом суттєво залежить від реакції середовища, а також від складу аніонів ґрунтового розчину. В умовах низьких значень рН значно збільшується їх розчинність та міграційна здатність. Такі катіони як: Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{4+} можуть мігрувати тільки в кислих розчинах і легко осаджуються при збільшенні рН. Високі значення рН сприяють міграції таких елементів як: Cr^{6+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , що рухомі в лужних розчинах з $\text{pH} > 7$. Встановлено, що в кислому середовищі переважно сорбуються Pb, Zn, Cu, у лужному – Cd і Co.

Як свідчить світова статистика, нині відмічається стрімке зростання обсягів застосування засобів хімізації, а наукою і практикою доведено пряму залежність

між рівнем сільськогосподарського виробництва та використанням останніх. До того ж, збільшення виробництва рослинницької продукції забезпечується інтенсифікацією землеробства, яка ґрунтується саме на комплексному застосуванні агрохімічних сполук. За ґрунтовними дослідженнями академіка М. Городнього, частка добрив у формуванні врожаю становить: у країнах Європи – 45–50 %, у США – 40–45, в Україні – 30–40 % .

Науковими установами Академії розроблено технології вирощування зернових культур, які забезпечують високу урожайність озимої пшениці, що сприятиме зміцненню продовольчої безпеки України. За цими технологіями рівень врожаю озимої пшениці залежить від добрив на 40–45 %, а ігнорування системи удобрення може призвести до щорічного недобору 11–13 млн. т зерна. Згідно Концепції для забезпечення запланованого рівня урожайності зернових культур та отримання валового збору на рівні 75–80 млн. т слід забезпечити внесення 160–180 кг/га д. р. NPK .

За даними Міністерства аграрної політики та продовольства України, для рентабельного ведення сільського господарства слід забезпечити урожайність зернових культур не нижче 80–100 ц/га, соняшнику – 50 ц/га. Валовий збір зерна понад 50 млн. т. Це дає змогу задовольнити не лише внутрішньодержавні потреби, а й частину продукції експортувати. Проте, наразі такі врожаї без поповнення виснажених українських ґрунтів поживними речовинами отримати практично неможливо.

Застосування пестицидів є невід’ємною складовою частиною сучасних технологій вирощування зернової продукції, їх широко використовують у сільському господарстві, як ефективний засіб боротьби зі шкідниками і хворобами рослин та засіб захисту тварин від ектопаразитів, а також для боротьби з гризунами.

Однак, захищаючи врожаї, слід думати і про небезпеку від них. Особливе навантаження пестицидів проявляється при впровадженні інтенсивних технологій. Пестицидне навантаження при вирощуванні культур у ряді випадків досягає значних обсягів, що неодмінно призводить до забруднення продукції рослинництва токсичними речовинами.

2.4. Роль окремих елементів в житті рослини.

Здатність ґрунту забезпечувати рослини потрібними їм поживними речовинами в великій мірі визначає родючість ґрунту, а, отже, і рівень врожайності. Кількісно елементи живлення, які споживаються рослинами, підрозділяють на макро-, мікро-, і ультрамікроелементи. Основу мінерального живлення рослин складають макроелементи азот, фосфор, калій і кальцій.

Азот є основою будь-якого життєвого процесу, в тому числі і в ґрунті. Величезне значення ролі азоту в землеробстві надавав Д.І. Прянишников (1965), який вказував, що засвоюваний азот ґрунту є головним чинником життя рослин.

Основна маса ґрунтового азоту зосереджена в гумусі ґрунтів. На частку мінеральних форм азоту в ґрунтах за даними Е.І. Шконда (1967) доводиться 1 - 4% від вмісту загального азоту у вигляді амонію, нітратів і нітритів. Разом з тим, саме мінеральні форми азоту становлять найбільший інтерес, тому що вони є основним джерелом азотного живлення рослин. Наявність в ґрунті мінеральних засвоюваних для рослин форм азоту є одним з ознак її родючості.

Накопичення мінеральних форм азоту залежить з одного боку від інтенсивності процесів розкладання і мінералізації органічної речовини, а з іншого боку, від швидкості біологічного синтезу, нових азотовмісних органічних сполук.

Значення фосфору в житті рослин і взагалі в житті на Землі величезне. Він міститься в кожній клітині рослини, тварини і людини. Без фосфору, як і без азоту, немає життя: він входить до складу ядра клітин, ферментів, вітамінів, бере участь в утворенні і перетворенні вуглеводів і азотистих речовин. З хімічними реакціями фосфору пов'язана енергетика живої клітини. Важливу роль фосфор грає в процесах дихання і бродіння.

Фосфор бере активну участь майже у всіх процесах, що відбуваються в рослинах, тому фосфорне живлення рослин є важливим прийомом, який регулює темпи зростання і розвитку рослин. Фосфор в рослинах знаходиться в нуклеїнових кислотах, нуклеопротеїдів, сахарофосфатах, фітин, крохмалі і в мінеральній формі. Для живлення рослин використовуються солі фосфорних кислот і деякі органічні сполуки. З органічних сполук рослини можуть використовувати фітин і сахарофосфати. Існує кілька фосфорних кислот, але найважливіше значення для

рослин мають три: мета-, піро- і ортофосфорна. В даний час доведено, що рослини можуть використовувати солі всіх трьох кислот. Але практично основним джерелом живлення рослин є солі ортофосфорної кислоти. Ортофосфорна кислота - триосновна. Внаслідок цього вона утворює одно-, дво- і тризаміщені солі. Як катіонів при утворенні солей ортофосфорної кислоти можуть бути кальцій, калій, магній, натрій, залізо, алюміній і ін.

Однозаміщені солі ортофосфорної кислоти розчинні у воді і цілком доступні рослинам на всіх ґрунтах. Двохзаміщені солі не розчинні у воді, але розчинні в слабких кислотах, вони добре використовуються рослинами. Складніше йде

Велика частка фосфору в чорноземах входить до складу органічних сполук. У харчуванні рослин особливе значення належить мінеральному фосфору. Основна маса органічних фосфатів доступна рослинам лише після їх мінералізації, яка, таким чином, є істотним джерелом накопичення фосфатів, доступних рослинам.

З'ясовано причину різну здатність окремих рослин використовувати важкорозчинні фосфати. Причину цього явища шукали в корневих виділеннях і в реакції клітинного соку. Виявилось, що клітинний сік рослин, здатних добре засвоювати важкорозчинні фосфати, кислі, ніж у рослин, які не здатні їх засвоювати. Таким чином, кореневі виділення рослин, безсумнівно, впливають на використання важкорозчинних фосфатів. Ф.В. Чириков ще в 1914 році встановив, що здатність рослин засвоювати фосфорну кислоту з важкорозчинних фосфатів залежить від їх здатності сприймати кальцій. За його даними, чим краще рослина сприймає кальцій, тим більше воно здатне використовувати фосфор з важкорозчинних фосфатів.

Калій бере значну участь у мінеральному живленні рослин, будучи макроелементом. У рослинах калій бере участь у виконанні важливих фізіологічних функцій: накопиченні вуглеводів, обміні азотистих речовин, регулювання фізіологічного стану колоїдів плазми рослинних клітин, надходження води, фотосинтезі, ферментних реакціях, регулюванні активності інших мінеральних елементів живлення. У зв'язку з цим питання калійного живлення рослин і калійного режиму ґрунту становлять інтерес для вивчення.

У ґрунті калій знаходиться в вигляді простих солей, головним чином нітратів, карбонатів, сульфатів (водорозчинних калій), на поверхні колоїдних частинок (обмінний калій) і в складі силікатів, алюмосилікатів і інших складних з'єднань (калій мінералів).

Відомо, що основною формою харчування рослин є рухливий калій, зміст якого зазвичай становить 0,5 - 2% від валових запасів.

Вміст рухомого калію в ґрунті залежить від багатьох факторів, головні з них - коливання температури і вологості ґрунту, що призводять до неодноразово повторюється явища змочування ґрунту .

Відомо, що на вміст рухомих форм азоту, фосфору і калію істотний вплив роблять ґрунтові фактори (вологість, температура і ін.).

Відомо, що деякі з досліджуваних металів є важливими мікроелементами в житті рослин.

Мідь належить до справжніх біоелемента, так як вона завжди присутня в ґрунтах, рослинах, тканинах тварин і бере участь в різноманітних метаболічних реакціях. Колоїдів плазми рослинних клітин, надходження води, фотосинтезі, ферментних реакціях, регулюванні активності інших мінеральних елементів живлення . У зв'язку з цим питання калійного живлення рослин і калійного режиму ґрунту становлять інтерес для вивчення.

У ґрунті калій знаходиться в вигляді простих солей, головним чином нітратів, карбонатів, сульфатів (водорозчинних калій), на поверхні колоїдних частинок (обмінний калій) і в складі силікатів, алюмосилікатів і інших складних з'єднань (калій мінералів).

Відомо, що основною формою харчування рослин є рухливий калій, зміст якого зазвичай становить 0,5 - 2% від валових запасів, в залежності від властивостей, особливостей рослин і інших умов частка рухомого калію в загальному виносі його урожаєм коливається в межах 30-90%.

Вміст рухомого калію в ґрунті залежить від багатьох факторів, головні з них - коливання температури і вологості ґрунту, що призводять до неодноразово повторюється явища змочування ґрунту.

Відомо, що на вміст рухомих форм азоту, фосфору і калію істотний вплив роблять ґрунтові фактори (вологість, температура і ін.).

Біологічна роль кадмію вивчена слабо, зазначається токсичність даного елемента. Кадмій - токсикант, канцероген, тератоген. Він негативно впливає на ріст і розвиток рослин. Зміст кадмію в рослинах залежить від концентрації його рухомих форм в ґрунті. Встановлено, що кореневої бар'єр знижує надходження кадмію в листя, причому це ефект сильніше виявляється на чорноземах. У людини надлишок кадмію викликає хворобу Ітай - Ітай. В літературі не зустрічається даних про вплив кадмію на рухливість основних макроелементів (азоту, фосфору і калію) в ґрунті.

З літературних джерел відомо, що нікель відноситься до елементів середнього біологічного захоплення, для якого в степовому ландшафті характерна мала рухливість і слабкий винос з ґрунтової товщі. Нікель накопичується в тканинах рослин, але його біологічна роль не цілком зрозуміла. Є вказівки на неспецифічний вплив нікелю на ряд метало ферментних комплексів, на участь його у формуванні спіральної структури рибосом, активацію деяких ферментів. Відзначено благотворний вплив нікелю на ростові процеси рослин при його нормальній концентрації в ґрунтах.

Багато авторів відзначають, що рухливість важких металів в ґрунті в більшій мірі залежить від вмісту рухомих форм азоту, фосфору і калію, але яким чином важкі метали впливають на рухливість азоту, фосфору і калію в літературних джерелах поки не зустрічалося.

За результатами аналізу встановлено, що забруднення ґрунту кадмієм вплинуло на вміст азоту обмінного амонію під цукровими буряками, де його зміст при дозах забруднення 1,5 і 3,0 мг / кг було нижче в порівнянні з контролем.

Насищення ґрунту кадмієм (6,0 мг / кг) призводило до підвищення азоту обмінного амонію майже в два рази в порівнянні з рівнями забруднення відповідними 0,5 і 1,0 ГДК. Мабуть, високий рівень забруднення негативно вплинув не тільки на ріст і розвиток рослин, а й на процеси нітрифікації. У той же час утримання рухомого фосфору і калію на цьому варіанті було нижче в порівнянні з іншими дозами забруднення. Отже, при більш високому вмісті

амонійного азоту в ґрунті, рослини змушені поглинати більше фосфору і калію, або високий рівень забруднення ґрунту кадмієм гальмував не тільки процеси нітрифікації, а й на мобілізацію рухомих форм фосфору і калію.

Мідь з атомної масі відноситься до важких металів, але вона є необхідним мікроелементом (як вказувалося раніше) в харчуванні рослин. У зв'язку з цим після ярої пшениці вміст азоту, фосфору і калію при внесенні в ґрунт міді в дозах відповідних 0,5 і 1,0 ГДК було нижче, ніж при високому рівні забруднення ґрунту цим елементом. Мабуть, яра пшениця позитивно відгукувалася на внесення міліни в низьких концентраціях і більш інтенсивно поглинала азот, фосфор і калій. Цукрові буряки в зв'язку з біологічними особливостями відрізняється від ярої пшениці на вимогу до елементів живлення і тому вміст азоту, фосфору в ґрунті після збирання цієї культури було вище, ніж після ярої пшениці, а рухомого калію нижче, за винятком варіанта, де вносили мідь в дозі 100 мг / кг. Цукрові буряки, будучи калієлюбивою культурою, виносить більше калію, і, отже, збіднює ґрунт калієм.

Цинкові солі вносили тільки під пшеницю. Встановлено, що цинк не чинив істотного впливу на вміст у ґрунті азоту обмінного амонію, але різко знижував вміст рухомих форм фосфору і калію. Мабуть, як відзначають деякі автори, цинк сприяє кращому поглинанню рослинами фосфору. В наших дослідженнях встановлено, що цинк не тільки впливає на фосфорне, а й на калійне живлення рослин ярої пшениці.

Вміст калію в ґрунті під ярою пшеницею при забрудненні кадмієм, міддю і нікелем по більшості варіантів було вище в порівнянні з контролем. Мабуть, мобілізація рухомого калію пов'язана з тим, що кадмій, мідь і нікель будучи двовалентними катіонами взаємодіючи з твердою фазою ґрунту, витісняли катіони калію з ґрунтово-поглинаючого комплексу в ґрунтовий розчин. Та ж тенденція спостерігається і під цукровими буряками тільки по кадмію і міді при забрудненні дозою відповідної 1,0 ГДК, більш високе забруднення міддю (доза відповідна 2,0 ГДК) і нікелем на всіх рівнях забруднення утримання рухомого калію було нижче в порівнянні з контролем.

Мабуть, рослини цукрових буряків при більш високих концентраціях міді і нікелю посилено поглинали калій. Слід зазначити, що зміст рухомого калію в ґрунті під цукровими буряками було значно нижче, ніж під ярою пшеницею. Мабуть, це пов'язано з тим, що цукрові буряки калієлюбива культура і виносить багато калію з урожаєм.

2.5. Особливості надходження азоту, фосфору і калію в рослини в залежності від рівня забруднення ґрунту важкими металами.

Елементний хімічний склад рослин в залежності від біологічних особливостей культури має деяким сталістю. Це сталість, на думку багатьох авторів закладено у рослин на генетичному рівні.

Процес мінерального живлення рослин є складним фізіологічним процесом і знаходиться під контролем генетичної програми. Отже, харчування рослин і хімічний склад залежить від внутрішніх (генетичних) факторів. Крім того, зовнішні умови роблять сильний вплив на надходження елементів живлення в рослину і до хімічний склад. До зовнішніх (екологічних) факторів можна віднести ікне ґрунтового, як реакція середовища, концентрація елементів живлення і їх співвідношення в ґрунтовому розчині, окислювально-відновні умови, а також гідротермічний і світловий чинники.

Рослини мають толерантністю (терпимістю) яка забезпечує нормальний перебіг метаболічних процесів і благополучне проходження онтогенетичного циклу при високому триманні іонів в середовищі. Ця здатність досягається виборчому відношенню рослин до іонів: дефіцитні - інтенсивні поглинаються корінням, надлишкові - енергійно затримуються. Спільними діями обох процесів рослинний організм одержує необхідний елементарний хімічний склад. Надлишкові юні можуть проникати в рослини, що тягне за собою зрив фізіологічних процесів і біохімічних реакцій.

Питання толерантності рослин набуває більшої актуальності, оскільки останнім часом доводиться все частіше вирощувати сільськогосподарські культури на землях забруднених важкими металами.

Останнім часом у зв'язку з тим, що відбувається забрудненням середовища і появою в ґрунті надлишку деяких хімічних елементів, токсичних для живих

організмів, виникла потреба проводити спостереження за режимом харчування рослин і якістю рослинної продукції.

З літературних джерел відомо про вплив забруднення ґрунту важкими металами на їх винос рослинами. Але недостатньо вивчене питання про вплив рівнів забруднення ґрунту на винос рослинами основних макроелементів. У наших дослідженнях визначені змісту основних макроелементів азоту, фосфору і калію в зерні і соломі ярої пшениці і коренеплодах і листках цукрових буряків .

2.6. Вплив важких металів на врожайність сільськогосподарських культур.

Господарська діяльність людини часто сприяє забрудненню навколишнього середовища. Особливу небезпеку становить забруднення її важкими металами, багато з яких є надзвичайно токсичними навіть в мінімальних кількостях. Важкі метали принципово відрізняються від органічних речовин тим, що не піддаються процесам розкладання, а здатні лише перерозподілятися між природними середовищами. Вони здатні концентруватися в живих організмах, викликаючи при цьому різні патології.

До важких металів ставляться більше 40 металів з атомною масою понад 50 атомних одиниць. Відповідно до класифікації М. Реймерс, важкими металами слід називати метали з щільність більше 8 г / см³: Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg [Голубєв І.Р., Новіков Ю. В. Навколишнє середовище та його охорона / М .: «Просвещение». - 1985. - 192 с.]. Деякі з них відносяться до мікроелементів, тобто хімічних елементів, які вкрай важливі для зростання і розвитку рослин і тварин (Cu, Zn, Co). У рослинах мікроелементи або входять до складу ферментів, або активують їх роботу і необхідні в мізерно малих кількостях.

Збільшення або зменшення концентрації мікроелементів в розчині понад оптимальної призводить до пригнічення або навіть загибелі організму. Негативна дія неоптимальні доз мікроелементів пов'язано з порушенням діяльності ферментативного апарату клітин, і, отже, обміну речовин в рослинах.

Концентрація всіх необхідних для життя елементів в живому організмі знаходиться під строгим контролем комплексу фізіологічних процесів, званого

гомеостазом. Процес надходження і виведення токсичних елементів контролюється організмом, при цьому буферна ємність захисних систем організму обмежена.

Деякі важкі метали (As, Cd, Hg, Pb) не роблять істотного впливу на ріст рослин, оскільки їм не властива якась відома фізіологічна функція в життєвому циклі рослин, але такі метали, як Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn є життєво важливими елементами для рослин. Надлишок цих елементів може привести до істотного отруєння рослини. Так, наприклад, 1,5-2,5 кратне підвищення рухомих форм важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd) в ґрунті викликає зниження кількості і якості продукції сільськогосподарських культур. Поглинання важких металів рослинами і подальше накопичення вздовж харчового ланцюга є потенційною загрозою для здоров'я людини і тварин.

Одним з основних шляхів надходження важких металів в рослину є поглинання корінням рослин різних хімічних сполук цих металів (солей, гідроксидів, комплексів і тд.) З ґрунту [Gaur N., Flora G., Yadav M., Tiwari A. A review with recent advancement on bioremediationbased abolition of heavy metals. Environ. Sci. Process. Impacts. 2014; 16: 180-193 / doi: 10/109 / C3EM00491K].

Специфічною особливістю забруднення ґрунту важкими металами є дуже низька швидкість самоочищення ґрунту. Що стосується свинцю, то його надмірний вміст в ґрунті призводить до зменшення кількості і різноманітності ґрунтових мікробіоценозів. У зв'язку з цим виникає серйозна загроза масової деградації українських чорноземів, зосереджених в областях з розвинутою промисловістю.

В Україні крім чорноземів є ґрунту інших типів (сірі лісові, дерново-підзолисті, піщані і тд.), В яких очищення від забруднення важкими металами відбувається ще повільніше, а кумуляція їх, у зв'язку з цим - швидше. Тому навіть невеликі кількості важких металів в ґрунтах можуть привести до небезпечного забруднення сільськогосподарської продукції.

При попаданні з ґрунту в рослини через кореневу систему важкі метали можуть переміщатися активно (метаболічним шляхом) або пасивно. У першому випадку поглинання і переміщення іонів металів здійснюється за системою, що складається з протопластів клітин, пов'язаних плазмодесмами. При пасивному транспорті іони, досягнувши поверхні кореня, потрапляють у вільний простір

кореня і далі з Транспіраційний струмом пересуваються по рослині. З активним транспортом по рослині пересувається частина металів, які виконують деякі біологічні функції (мідь, цинк, кобальт і ін.), А також метали, хімічно подібні необхідних елементів (кадмій є хімічним аналогом цинку). Однак більшість металів, особливо ті, які не є необхідними для рослин (свинець), переміщуються за допомогою дифузії. Вступаючи в контакт з клітинними стінками і поруч мінеральних і органічних сполук, що містяться в клітинах, метали осідають і втрачають біологічну активність. У той же час при забрудненні ґрунту великою кількістю металів деяка їх частина здатна минати захисні системи рослини і надати на нього токсичний вплив.

Результатом цього можливо прояв деяких візуальних ознак токсичності. Основні ознаки пригнічення рослин під впливом токсикантів неспецифічні і проявляються в основному в зниженні схожості насіння, уповільненому зростанні, ненормальному розвитку корневих систем, хлорозе, зів'яненні, загибелі рослин. Однак в сільськогосподарському виробництві слід враховувати, що візуальні ознаки токсичності починають проявлятися, коли концентрації токсичних елементів значно перевищують санітарно-гігієнічні нормативи, встановлені для продукції рослинництва. При цьому вміст елементів в ґрунті, при якому з'являються ознаки фітотоксичності, також значно перевищують ГДК.

Так, ознаки ртутного отруєння проявляються при концентрації елементу в ґрунті 25-50 мг / кг (ГДК 2,1 мг / кг), кадмієвого - при 25-100 мг / кг (ОДК 0,5-2,0), свинцевого - 250 -2000 мг / кг (ОДК 32-130 мг / кг), миш'якового - при 25-50 мг / кг (ОДК 2-10 мг / кг). Тому візуальна діагностика забрудненості ґрунту та рослин металами не має сенсу.

Всі рослинні (і тваринні) організми потребують постійного поповнення мікроелементами. Однак останні повинні вводиться в живий організм в біологічно активній формі, здатної легко транспортуватися і засвоюватися. У природі рослини отримують ці елементи у вигляді розчинних солей, присутніх в ґрунті. Однак це мало ефективно і значно кращий результат можна досягти при використанні біологічно активних комплексів. Прикладом таких комплексів може бути ЕДТА (етилендіамінтетраоцтової кислоти) [Жаворонков Н.М. Комплекс в рішенні

Продовольчої програми СРСР // ЖВХО імені Д.І. Менделєєва - 1984. - Т.29. - Вип.3. - С.261-265.]. Однак, застосування ЕДТА пов'язане з певними ризиками. Цей комплекс може зберігатися в ґрунті без зміни протягом багатьох років, продовжуючи постачати в рослини з ґрунту різні метали (в тому числі і важкі) утворюючи з ними добре розчинні комплекси. Важкі метали, що знаходяться в ґрунті у вигляді солей, зазвичай слабо засвоюються рослинами. А освіта комплексів ЕДТА з важкими металами призводить до більш інтенсивного поглинання їх рослинами, що буває вкрай небажано.

Таким чином, застосування ЕДТА (і подібних до нього комплексів) вимагає великої обережності. Більш ефективними могли б бути комплекси, які піддаються в ґрунті біодеструкції і не накопичуються з часом. Це дозволило б виключити безконтрольне витяг з ґрунту важких металів рослинами.

2.7. Вплив важких металів на людину

В живих організмах важкі метали відіграють двояку роль. В малих концентраціях вони входять до складу біологічно активних речовин, які регулюють нормальний перебіг процесів життєдіяльності. Зростання в результаті техногенного забруднення нешкідливих концентрацій важких металів призводить до негативних і навіть катастрофічних наслідків для живих організмів.

Результати моніторингу безпеки харчових продуктів за останні роки показали, що від 0,80 до 3,82% вивчених проб харчових продуктів (по Україні) перевищували гігієнічні регламенти по свинцю; 0,60 – 4,68% – по ртуті; 1,09 – 1,75% – по кадмію. До 10% проб харчових продуктів містять солі важких металів і половина з них – у дозах, що перевищують гранично допустимі концентрації (ГДК). У зв'язку з небезпекою впливу на організм людини в рослинній сировині нормується вміст таких металів, як свинець, кадмій, ртуть, мідь, цинк, олово та миш'як (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1. - Гранично допустимі концентрації катіонів важких металів у харчових продуктах, мг/кг

Продукт	Pb	Cd	Hg	Cu	Zn	Sn	Ar
Овочі і картопля свіжі і свіжоморожені	0,5	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Фрукти й ягоди свіжі і свіжоморожені	0,4	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Гриби свіжі і консервовані	0,5	0,1	0,05	10	20	-	0,2
Консерви овочеві в скляній, алюмінієвій, цільнотягнутій і металевій тарі	0,5	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Консерви овочеві в збірній металевій тарі	1	0,05	0,02	5	10	200	0,2
Консерви фруктово-ягідні та соки в скляній, алюмінієвій, цільнотягнутій і металевій тарі	0,4	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Консерви фруктово-ягідні та соки і> збірній металевій тарі	1	0,05	0,02	5	10	200	0,2
Картопля, овочі сушені та концентровані*	0,5	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Фрукти, ягоди сушені та концентровані*	0,4	0,03	0,02	5	10	-	0,2
Консерви для дитячого харчування на овочевій і фруктовій основі	0,3	0,02	0,01	5	10	-	0,2
Овоче-молочні і плодово-молочні суміші	0,3	0,02	0,01	5	50	-	0,2

У перерахунку на сиру масу

Ртуть (Hg) належить до найпоширеніших у природі мікроелементів, вона легко утворює велику кількість органічних і неорганічних сполук, значна частина яких отруйна. Рідка ртуть не має виражених токсичних властивостей. У минулому її навіть використовували при лікуванні завороту кишківника. Однак випари ртуті згубно впливають на організм, вражаючи центральну нервову систему. Хронічне отруєння ртуттю може статись при вмісті у повітрі її сотих часток. Хвороба прогресує швидко, виражаючись втомленістю, підвищеною збудливістю з наступним ослабленням пам'яті, головними болями тощо.

Ртуть – один з найбільш небезпечних та високотоксичних елементів, здатних накопичуватися в організмі рослин, тварин та людини.

Джерелами забруднення сільськогосподарських продуктів ртуттю є пестициди, а морських та річкових – стоки целюлозної і паперової промисловості, а також хімічних підприємств.

У повітрі ГДК для ртуті становить $0,0003 \text{ мг/м}^3$, у воді – $0,0005 \text{ мг/л}$.

Мікрокількості ртуті постійно присутні в організмі людини (приблизно 10 мг) і в основному акумулюються у нирках і печінці. При надходженні в легені ртуть затримується повністю. Виведення її з організму здійснюється усіма залозами кишково-шлункового тракту, нирками, потовими, молочними і слинними залозами. Період напіввиведення становить 71 добу.

В харчових продуктах рослинного походження вміст ртуті не перевищує 100 мкг/кг . У продуктах тваринництва ртуть міститься ще в менших кількостях – до 70 мкг/кг . М'ясо риби відрізняється найвищим вмістом ртуті та її сполук: прісноводної риби $100 - 500 \text{ мкг/кг}$, океанської – $300 - 600 \text{ мкг/кг}$. Організм риб здатен синтезувати метилртуть, яка накопичується в печінці при достатньому вмісті в їжі вітаміну **B₁₂**. При забрудненні річок, морів та океанів ртуттю її рівень в організмах риб значно збільшується і стає небезпечним для здоров'я людини.

При варінні риби та м'яса концентрація ртуті в них зменшується, при аналогічній обробці грибів – залишається без змін.

Випадки забруднення харчових продуктів ртуттю є відносно рідкісними.

Механізм токсичної дії ртуті на людський організм пов'язують з її взаємодією з молекулами білків. Неорганічні сполуки ртуті порушують обмін аскорбінової кислоти, піридоксину, кальцію, міді, цинку, селену; органічні – обмін білків, цистеїну, аскорбінової кислоти, токоферолів, заліза, міді, мангану, селену.

Органічні сполуки ртуті – стійкі сполуки, дуже повільно розкладаються та виводяться з організму. Вони здатні накопичуватися в організмі до небезпечних концентрацій. Особливо небезпечною є метилртуть та алкільні сполуки, яким характерна висока токсичність (ураження центральної нервової системи, печінки, нирок та інші органи травлення) та мутагенність.

Допустима добова доза ртуті, встановлена ВООЗ, становить $0,05 \text{ мг}$.

Кадмій (Cd) належить до пріоритетних забруднювачів. Джерелом забруднення кадмієм є арматура, зафарбована кадмієвими сполуками, та

пластмаси, які використовуються в харчовій промисловості для машин та обладнання. Встановлено, що 80% цього металу надходить в організм людини з їжею, 20% через легені з атмосфери та при курінні. Доросла людина з раціоном отримує до 150 мг/кг кадмію на добу.

Кадмій міститься в багатьох рослинних продуктах, мкг/кг: зернові – 28 – 95; горох – 15 – 19; картопля – 12 – 50; помідори – 10 – 30; фрукти – 9 – 42; рослинна олія – 10 – 50; гриби 100 – 500. В продуктах тваринного походження (в середньому), мкг/кг: молоко – 2,4; сир – 6; яйця – 23 – 250.

Є дані про тератогенну, мутагенну та канцерогенну дію кадмію. Цей метал здатний заміщати цинк в системах, необхідних для формування кісткових тканин, що супроводжується важкими захворюваннями. Кадмій є антагоністом кобальту та селену, інгібуючи активність ферментів, що містять ці елементи. Відома також здатність кадмію порушувати обмін заліза та кальцію, спричиняючи цілу низку захворювань: гіпертонічну хворобу, анемію, зниження імунітету та ін.

Цей мікроелемент, за припущеннями дослідників, спричиняє онкологічні захворювання. Рак легенів, вірогідно, є результатом тривалої дії аерозолію кадмій оксиду, що надходить в організм з тютюновим димом, оскільки серед постраждалих від раку легенів 80 – 90% курці. Тютюн акумулює кадмій, що надходить з ґрунту в кількості до 2 мг/кг, що в багато разів перевищує гранично допустимий його вміст в основних продуктах харчування.

Курці, особи, зайняті на виробництвах, які використовують кадмій, часто хворіють емфіземою легень, а ті, хто не палить, – бронхітами, фарингітами та іншими захворюваннями органів дихання. Найсерйознішим наслідком кадмієвої токсикації є ниркова недостатність, зниження інтенсивності виведення з організму багатьох токсинів.

За рекомендаціями ВООЗ допускається добова доза кадмію приблизно 70 мкг, однак реальне його надходження з їжею і повітрям досягає 150 мкг/добу.

Свинець (*Pb*) Як і кадмій, ртуть, він належить до першої групи небезпеки. Його використовують при виготовленні сурику, свинцевих білил, глазури. Металічний свинець ще з часів Давнього Риму застосовували при проведенні водопроводів. Він відноситься до найбільш поширених та небезпечних токсикантів.

Сьогодні практично всі харчові продукти, вода та інші об'єкти навколишнього середовища забруднені свинцем. У результаті виробничої діяльності в природні води щорічно потрапляє 500 – 600 тис. тонн свинцю, а на поверхню Землі через атмосферу його осідає до 400 тис. тонн. У повітря основна частина свинцю (260 тис. тонн) викидається відпрацьованими газами автотранспорту, а також (до 30 тис. тонн) при спалюванні кам'яного вугілля. Подвоєння його вмісту у повітрі відбувається через кожних 14 років. Основною формою його перебування там є тонкі аерозолі оксидів. У районах автомагістралей їх може бути до 40 мкг/м³. У країнах, де використання бензину з домішками тетраетилсвинцю зведено до мінімуму, вміст оксидів свинцю у повітрі менший на 25%.

Середня кількість свинцю, який потрапляє в організм з харчовими продуктами, становить 250 – 300 мкг в день, з повітря надходить 90 мкг. При обробці продуктів основним шляхом потрапляння свинцю є жерстяний посуд, в яку зазвичай упаковують харчові вироби. Встановлено, що біля 20% свинцю у щоденному раціоні людей надходить з консервованої продукції, в тому числі від 13 до 14% з посуду, а 6 – 7% – з самого продукту.

Середній вміст свинцю в харчових продуктах становить, мкг/кг: фрукти – 0,01 – 0,6; овочі – 0,02 – 1,60; крупи – 0,03 – 3,00; хлібобулочні вироби – 0,03 – 0,82; м'ясо та риба – 0,01 – 0,78; молоко – 0,01 – 0,10.

Свинець не відноситься до життєво необхідних елементів і є для організму тварин і людини токсичною речовиною з кумулятивними властивостями.

В першу чергу в людському організмі свинець вражає кровотворну, нервову, травну систему та нирки. Відмічений також його негативний вплив на статеву функцію організму.

Надмірний вміст свинцю підвищує ризик смертності від серцево-судинних захворювань. Відомі випадки гострої побутової інтоксикації: квасом, що простояв 5 днів у глазурованій глиняній посудині; огірками, замаринованими у глиняному посуді; варенням, що зберігалось в глазурованих горшках.

Дефіцит в раціоні кальцію, заліза, пектинів, білків збільшує засвоєння свинцю, а отже і його токсичність.

За даними ВООЗ допустима добова доза свинцю становить 0,007 мг/кг маси тіла.

Миш'як (As) широко розповсюджений у навколишньому середовищі. Він зустрічається майже у всіх ґрунтах. Світове виробництво миш'яку становить приблизно 50 тис. тон в рік. Останнім часом виробництво миш'яку кожні 10 років зростає на 25%. В результаті широкого розповсюдження в навколишньому середовищі і використанні у сільському господарстві, миш'як присутній у більшості продуктах харчування. Цей елемент також знаходить використання при виробництві напівпровідників, скла, барвників.

Зазвичай його вміст у продуктах харчування малий – менш ніж 0,5 мг/кг, і рідко перевищує 1 мг/кг, за виключенням деяких морських організмів. При відсутності значних забруднювачів, вміст миш'яку у фруктах до 0,20 мг/кг, яйцях – до 0,03 мг/кг, м'ясі – до 0,01 мг/кг, молочних продуктах – до 0,05 мг/кг. В морських продуктах вміст миш'яку зазвичай більший – на рівні 1,5 – 15,3 мг/кг.

Сполукам миш'яку характерний високий ступінь кумуляції, а тому їх надходження з їжею в значних кількостях може призвести до гострої або хронічної інтоксикації, розвитку злоякісних новоутворень. Разова доза в 30 мг миш'яку смертельна для людини. Механізм токсичної дії миш'яку пов'язаний з блокуванням ферментів, які контролюють тканинне дихання, поділ клітин, інші життєво важливі функції. Неорганічні сполуки миш'яку більш токсичні, ніж органічні. Після ртуті миш'як є другим за токсичністю забруднювачем харчових продуктів.

Допустима добова доза миш'яку становить 0,05 мг/кг маси тіла.

Ртуть, кадмій, свинець та миш'як є особливо небезпечними ще й тому, що серйозної шкоди організмові завдають навіть мікроскопічні їх концентрації. При цьому особливо важливим є забезпечення екології довкілля, адже основним джерелом отруєння цими елементами є повітря, яким дихає людина.

Шкодять людському організмові промислові викиди підприємств, які потрапляють не лише у повітря, а й у воду та ґрунт. Тому особливо потерпають від дії отруйних елементів жителі великих промислових центрів.

Висновки до розділу 2

Згідно з даними які представлені в розділі 2 можна зробити висновок, що важкі метали присутні в ґрунті як природні домішки , а причина підвищення їхньої концентрації пов'язані з діяльністю людини. Важкі метали в ґрунтах присутні в різних формах: в ґрунтовому розчині, у твердій частині ґрунтової маси, гелів заліза, алюмінію і марганцю, а також у формі власних мінералів і стійких осадків малорозчинних солей. Незважаючи на те , що багато важких металів не є необхідними для життєдіяльності рослини, вони можуть активно поглинатися і проявляти тривалий негативний вплив та післядію на організм. Це створює передумови до їх нагромадження в рослинній продукції, що призводить до інтоксикації тварин та людини. В живих організмах важкі метали відіграють двояку роль. В малих концентраціях вони входять до складу біологічно активних речовин, які регулюють нормальний перебіг процесів життєдіяльності. Зростання в результаті техногенного забруднення нешкідливих концентрацій важких металів призводить до негативних і навіть катастрофічних наслідків для живих організмів.

3. ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ГРУНТАХ

3.1. Трансформація сполук важких металів в ґрунтах

Ґрунти - багатоконпонентні, відкриті і динамічні системи, де повна рівновага між компонентами ніколи не досягається. У ґрунтах завжди можна знайти найрізноманітніші форми сполук ВМ, для того щоб орієнтуватися у всьому різноманітті, оцінити вплив різних чинників на їх трансформацію, необхідна їх систематизація [3].

Більшість авторів [4, 9, 10, 17, 29, 35- 41] за механізмом взаємодії металу з ґрунтовими компонентами і по способам вилучення ВМ зі складу ґрунтових компонентів виділяють дві групи з'єднань ВМ в ґрунтах: неміцно і міцно пов'язані з ґрунтовими компонентами.

Під групою розуміється сукупність з'єднань металів, подібних за міцністю зв'язку з ґрунтовими компонентами, і тому володіють близькою міграційною здатністю і біологічною доступністю [3, 29].

1. Група неміцно пов'язаних з'єднань включає ВМ, що знаходяться в обмінному і специфічно сорбованому стані на поверхні ґрунтових частинок. Дана група сполук є найбільш важливою з екологічної точки зору, так як вони надходять в рослини і мігрують в суміжні середовища.

2. Група міцно пов'язаних з'єднань: включає ВМ, міцно закріплені в структурах первинних (приклад, Франклін $ZnFe_2O_4$) і вторинних мінералів силікатної і несилікатного природи (Cu_2SiO_4 , Віллема Zn_2SiO_4), а також знаходяться в складі важко розчинних солей і стійких органічних і органо-з'єднань.

У середині кожної групи металів також спостерігається неоднорідність по міцності зв'язку і, отже, вони можуть бути фракціоновані за цим показником. Фракцією називається частина групи, що відрізняється від інших частин тієї ж групи формою зв'язку з тим чи іншим ґрунтовим компонентом. Набір виділяються з ґрунту фракцій може бути різним, він визначається цілями досліджень, особливостями досліджуваних ґрунтів.

На утримання неміцно пов'язаних з'єднань впливають такі чинники: адсорційно-десорбційну рівновагу, іонний обмін і поверхневе комплексотворення. Вони характеризуються високою швидкістю протікання

реакцій і низькою енергією активації. Фактори, що впливають на перебіг реакцій взаємодії ВМ з ґрунтовими компонентами різні. Провідним чинником для реакцій сорбції або десорбції є розмір поверхні частинок і її якість (спорідненість до елементу), для реакцій іонного обміну - обмінні центри (теж якість поверхні), для утворення поверхневих комплексів - присутність комплексотворення. Екстрагенти повинні бути здатні до цих реакцій; і забезпечити перехід в розчин відповідних сполук металів.

Основними факторами, контролюючими зміст міцно пов'язаних з'єднань, є хемосорбційних, десорбційною рівновагу, оклюзія, ізоморфне заміщення, а в забруднених карбонатних ґрунтах також осадження або розчинення важкорозчинних солей. Дані процеси, на відміну від раніше розглянутих реакцій для неміцно пов'язаних з'єднань, вимагають великої кількості енергії, і вивільнення металу зі складу цих сполук протікає з дуже малою швидкістю. Провідним чинником в освіті опадів на поверхні твердих частинок або в вигляді окремих фаз є рівень рН і концентрація іонів, що вступають в реакцію, для інших процесів - розмір і якість поверхні частинок і внутрішньоструктурної організації мінералів [3, 10, 42].

За співвідношенням неміцно пов'язаної (НС) і міцно пов'язаної груп (ПС) з'єднань можна характеризувати рухливість металу в ґрунті і висловити її у вигляді показника рухливості K_p , рівняння 3.1. [3]:

$$K_p = \text{НС} / \text{ПС} \quad (3.1.)$$

Двозарядні катіони розглядаються як основні і найбільш рухливі форми металів, але в ґрунтах зустрічаються і інші форми, наприклад аніонні, або нейтральні молекули.

Рухливі з'єднання хімічних елементів - найважливіша група хімічних речовин в ґрунті. Вони обумовлюють можливість виконання ґрунтом її основних екологічних функцій. Для отримання адекватної оцінки рівня забруднення необхідно вивчити зміст і співвідношення цих рухомих (трансформаційних) форм.

Форми металів поділяються за асоціацією з тими чи іншими ґрунтовими компонентами (органічною речовиною, гідроксидами заліза і марганцю, карбонатами, сульфідами), за характером зв'язку з ґрунтовими частинками (обмінні, специфічно і хімічно сорбованих, оклюдованого), по можливості вивільнятися при зміні факторів навколишнього середовища : рН, Eh, концентрації розчину. Виділяють мобільні з'єднання (джерело і найближчий резерв металів для рослин) - актуальний резерв, фіксовані з'єднання (потенційний резерв) і домішки в мінералах (стратегічний резерв) [3, 4, 16, 29, 43].

Розрізняють також форми, пов'язані з різними гранулометричними фракціями ґрунтів. До формам, не пов'язаним тільки з одним певним компонентом ґрунту, відносять водорозчинні, обмінні, специфічно сорбованих або кислоторозчинні [3].

Можна вважати встановленим наявність в ґрунті наступних форм сполук ВМ, див. Додаток 3 [3, 9, 10, 17, 44]:

1. Розчинні - вільні іони і розчинні комплекси з неорганічними аніонами або органічними лігандами різної міцності.

2. Обмінні з'єднання - метали, утримувані електростатичними силами на глинистих і інших мінералах, органічній речовині і на аморфних з'єднаннях.

3. Специфічно сорбованих з'єднання - частинки металів, утримувані ковалентними і координаційними зв'язками. Це ВМ специфічно сорбованих на карбонатах кальцію і магнію. Катіони при низькій концентрації спочатку адсорбуються на поверхні кальциту, а потім вони можуть бути включені в решітку кальциту шляхом співосадження при перекристалізації, але при високій концентрації металу рівноважні розчини можуть бути насичені дисперсною твердою фазою адсорбентів: $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $ZnCO_3$, $CuCO_3$, $PbCO_3$.

4. Метали, пов'язані з органічною речовиною, - закріплення відбувається за рахунок комплексотворення і хелатування на органічній речовині або органічній речовині, пов'язаному з катіонами Fe, Al, Ca, з оксидами і гідроксидами Fe і Al, з глинистими мінералами, а також у складі живого речовини і детриту.

5. ВМ на оксиду та гідроксиду Fe, Al, Mn - оклюдованого катіони металів всередині аморфних сполук або адсорбовані на їх поверхні.

6. Опади (преципітати) - солі ВМ (карбонати, сульфідиди, фосфати). Являють собою змішані кристали.

Серед неміцно пов'язаних з'єднань поллютантів переважають специфічно сорбованих форми (70 - 90% від кількості неміцно пов'язаних з'єднань), які можна розглядати як проміжні, перехідні до міцно пов'язаним з'єднанням.

Водорозчинні та обмінні форми металів складають невелику частину від загального вмісту в ґрунті (10 - 15%). Основними агентами утримування ТМ, як в міцно, так і в неміцно зв'язаному стані виступають переважно органічні речовини і несилікатного мінерали Fe, Mn, Al (50 -80% від загального вмісту). Згідно досліджень ряду авторів, акумуляція Zn органічною речовиною починається тільки після вичерпання фіксують можливостей оксидів (гідроксидів) Fe, Mn, Al, для Cu і Pb залежність зворотна, в результаті взаємодії можуть утворюватися різні сполуки див. Додаток 4 [3, 45, 46] .

З'єднання ВМ, що надходять в ґрунт з антропогенних джерел, термодинамічно нестійкі в ґрунтових умовах і швидко переходять в більш стійкі форми.

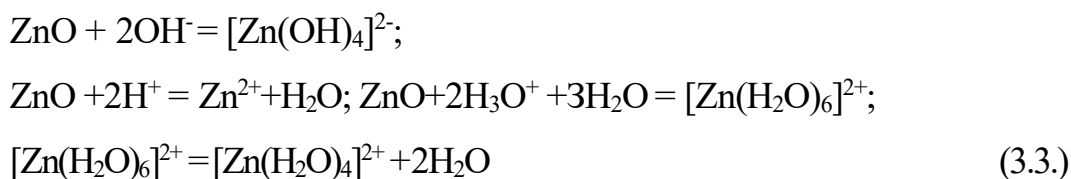
Процес трансформації поглинених ґрунтом екзогенних металів включає 2 стадії: стадія швидкої трансформації з утворенням мобільних з'єднань і стадія повільної трансформації з утворенням більш стійких міцно пов'язаних з'єднань.

Метали, потрапляючи в атмосферу, піддається впливу зовнішнього середовища, відбувається первинна трансформація парів: вони конденсуються в більші частки, окислюються і взаємодіють з іншими компонентами газової фази.

Процес попередньої трансформації розглянемо на прикладі цинку. В ході первинної трансформації відбуваються процеси, що призводять до утворення (рівняння 3.2.):

1. оксиду цинку: $2Zn + O_2 = 2ZnO$;
2. карбонату цинку: $ZnO + 2H_2O + CO_2 = [Zn(H_2O)_6]^{2+}; [Zn(H_2O)_6]^{2+} + 2HCO_3^- = ZnCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + 7H_2O$;
3. Сульфату цинку: $Zn_2^{++} + SO_2 = ZnSO_4$;
4. гідрокарбонат цинку: $Zn_2^{++} + 2HCO_3^- = Zn(HCO_3)_2$ (3.2.)

З атмосфери в ґрунт ВМ потрапляють найчастіше у формі оксидів, де поступово розчиняються, утворюючи комплексні сполуки або катіони ТМ (рівняння 3.3.) [48]:



Далі відбувається трансформація, пов'язана з переходом з'єднань металу в більш термодинамічно стійкі сполуки, їх кумуляція і міграція.

Виділяють п'ять головних механізмів закріплення важких в ґрунті:

1. Утворення зовнішньосферних поверхневих комплексів. При цьому механізмі іон-сорбт з своєю водною оболонкою закріплюється на зарядженій поверхні серед маси дифузних іонів за допомогою електростатичного взаємодії. Частинки сорбата ізольовані від металу-сорбенту двома шарами кисню, так що відстань метал - метал (Me ~ Me) виявляється більшим, не менше 4,5 Å. Освіта зовнішньосферних поверхневого комплексу типово для мінералів з постійним негативним зарядом (філосілікатів). Нагадаємо, що постійні заряди утворюються в результаті ізоморфного заміщення металів в решітці мінералів.

Для обміну катіонів найбільше значення мають глинисті мінерали типу 2: 1 (один центральний шар октаедрів, два шари тетраедрів, приклад, філосілікати). Оскільки між пакетному зв'язку в тришарових мінералах ослаблені через симетричною неполярної структури пакетів, то простір між пакетами може варіювати в широких межах і стає доступним для більшості катіонів.

Так як зовнішньосферних поверхневий комплекс утворений неміцними зв'язками, то він може легко заміщатися за рахунок іонного обміну [45, 46].

ВМ сорбуються переважно у вигляді MeOH^+ , це одна з причин збільшення поглинання металів з ростом рН середовища, оскільки в лужному середовищі концентрація гідроксидних комплексів збільшується. Подібний вплив на катіони металів надають хлорид-іони [32].

2. Утворення внутрішньосферних ізольованих комплексів. При цьому механізмі катіони-сорбат або оксіаніони зв'язуються ізольовано з поверхнею сорбенту через один або кілька лігандів, зазвичай це кисень. Потім в ході росту кристалу

сорбованих іон може поступово проникати в структуру сорбенту. За рахунок цього механізму сорбція металу відбувається в набагато більшому обсязі, ніж можна було очікувати з величини ємності катіонного обміну ґрунту. Іони, сорбованих внутрісферному, в меншій мірі здатні повертатися в навколишнє середовище, ніж іони, що закріплюються за рахунок іонного обміну. Така форма металу характерна для початкової стадії забруднення ґрунтів. Так само як освіту органічних хелатів і комплексотворення [4, 46].

3. Утворення багатоядерних поверхневих комплексів. Цей механізм реалізується в ході гетероепітаксійних зростання сорбата («епітаксії» - спільна орієнтування кристалів різних видів, коли один кристал орієнтований в залежності від іншого, на який він наростає). Сорбент діє як структурна підкладка для нового осаду.

4. Гомогенне осадження відбувається, коли розчинені катіони полімеризуються і осідають з розчину без освіти структурної зв'язку з сорбентом. Цей механізм називають «гомогенне осадження, індуковані розчиненням».

5. Дифузія в решітці. З плином часу адсорбований одиничний іон дифундує в решітці адсорбенту, заповнюючи вакансії або заміщаючи атоми адсорбенту. Два останніх механізму призводить до стабілізації ВМ в ґрунтах [45, 46].

Механізми процесів трансформації ВМ в ґрунтах досить складні і різноманітні. Тому реальна картина розподілу ВМ по групах знаходження також значно складніше, ніж здається на основі суто теоретичного розгляду. Виявлені закономірності дозволяють прогнозувати процеси трансформації ґрунтових компонентів, відповідальних за закріплення металів в ґрунті, і можливість їх вторинної мобілізації, а, отже, і кількість їх надходження в суміжні середовища.

3.2. Вплив геохімічних бар'єрів на акумуляцію і міграцію важких металів

Геохімічні бар'єри є перешкодою для переміщаються з водою ВМ і металоїдів, і також це перепона на шляху водної міграції елементів [46].

Під геохімічними бар'єрами зазвичай розуміють ділянки зони гіпергенезу або земної кори в цілому, де на короткій відстані відбувається різке зниження міграційної здатності елементів, що веде до їх накопичення. Геохімічні бар'єри поділяються на два основних типи - природні та техногенні, і ті інші

розташовуються на ділянках зміни чинників міграції. У першому випадку зміна геохімічної обстановки обумовлена природними особливостями конкретної ділянки біосфери, у другому зміна відбувається в результаті антропогенної діяльності. Досить часто причину зміни геохімічних обстановки виявити неможливо.

Виходячи з форм надходження ВМ в ґрунту і особливості їх накопичення, можна зробити висновок про те, що їх на міграційну здатність впливають [21]:

1. Механічні бар'єри, що виникають в результаті різкого зниження інтенсивності механічної міграції речовини. Вони в основному пов'язані з техногенним типом міграції, а в межах біосфери - найчастіше з міграцією елементів в мінеральній або колоїдній формі. Механічні бар'єри поділяють на:

- аеродинамічний седиментаційних бар'єр, який виникає в повітряних градієнтних потоках під дією гравітаційного поля Землі. Загальною причиною осадження пилових частинок в розглянутих випадках є зниження транспортує здатності повітряного потоку внаслідок зменшення його швидкості і / або збільшення турбулентності повітряних мас поблизу різного роду перешкод. Долаючи «напівпрозорі» перешкоди (ліс, деревні насадження, чагарник і т.д.), повітряний потік знижує свою швидкість.

- фільтрації бар'єр виникає на шляху міграційного потоку, на контакті середовищ з різною фільтраційної проникністю як результат погіршення фільтрації дисперсних частинок. Зокрема, в ґрунтах фільтраційний бар'єр тісно пов'язаний з явищем лессіважа - механічного перенесення вниз по ґрунтовому профілю частинок без їх хімічного руйнування.

- Адгезійний бар'єр пов'язаний з налипанням частинок аерозолі на тверді тіла депонуючої їх середовища. При надходженні в атмосферу відбувається первинна трансформація парів ВМ: вони конденсуються в більші частки, окислюються і взаємодіють з іншими компонентами газової фази.

2. Фізико-хімічні бар'єри, що виникають в результаті зниження інтенсивності механічної міграції речовини, внаслідок, хімічних процесів) діляться на:

- Окисні (кисневі) бар'єри, що виникають на ділянках різкого підвищення Eh середовища і пов'язаного з цим осадження елементів, окислені форми яких в умовах

бар'єру мають меншу міграційної здатністю. Окислювальний бар'єр характерний для сполук Fe, Mn (відбувається їх накопичення), завжди одночасно з ним проявляється сорбційний бар'єр, в результаті відбувається закріплення Co, Ni, Cu, Zn, Pb. У межах біосфери серед кисневих бар'єрів переважають природні.

- Сірководневі (сульфідні) бар'єри, що виникають в ділянках з сірководневою обстановкою при різкому зниженні величини Eh. У зоні H_2S - бар'єру концентрація Zn до 1,5%, Cu - до 1,9%, Pb- до 2,1%. На сірчановодневому бар'єрі відбувається осадження металів, що надходять з кисневими і глейовими водами, що мають різні кислотно-лужні характеристики, тому поява таких бар'єрів лімітується вмістом самого сірководню.

- Глеевого (відновлювальні) бар'єри, що виникають на ділянках з глейовими обстановкою, причинами виникнення якої є велика кількість органічного речовини і утруднені умови його розкладання, обумовлені дефіцитом кисню і перезволоженням (болотні ґрунту, донні відкладення). Глейові бар'єри певною техногенних геохімічних аномалій в ґрунтах (характерні для Zn, Cu, Se).

- Кислотно-лужні бар'єри виникають при міграції в умовах зміни рН середовища. Форми сполук важких металів у ґрунті залежать від реакції її середовища, тому цей бар'єр є одним з основних.

- Сорбційні бар'єри, що виникають при фільтрації їх водних іонно молекулярних розчинів через середовища, що володіють підвищеною сорбційною здатністю. Одна з форм закріплення досліджуваних металів в ґрунтах - освіту абсорбованих з'єднань і іонний обмін.

- Випаровувальні бар'єри, що представляють собою ділянки, на яких збільшення концентрації відбувається в результаті процесів випаровування (характерно в сухі періоди року). Зміст ВМ на випарному бар'єрі в літній період в залежності від типу ґрунтів може збільшуватися на 15 - 20%, 1 - 2%, відповідно.

- Термодинамічні геохімічні бар'єри, що формуються при різкій зміні тиску і температури в конкретних геохімічних системах, в біосфері переважають природні термодинамічні бар'єри. Найбільш часто закріплення ВМ (особливо Zn) відбувається в решітці кальциту, реакція осадження кальциту може бути представлена наступною схемою [21, 30]:



За класифікацією Ю. Н. Водяницького також виділяються твердофазні бар'єри [46]. Їх поділяють на:

1. Мінералогічні (близькі до сорбційними бар'єрам, але це поняття більш загальне: механізми закріплення різноманітні і не обмежуються процесом сорбції). За складом фаз носіїв металу все мінералогічні бар'єри в ґрунтах можна поділити на чотири групи: алюмосилікатні, залістисті, карбонатні, марганцеві (таблиця 3.1.).

Таблиця 3.1. - Природні мінералогічні бар'єри для ВМ і металоїдів

Бар'єр	Типовий приклад	Основні елементи які закріплюються
Алюмосилікатний	Гелевий горизонт	Zn, Ni
Залозистий	Ілювіальний горизонт	Cr, As
Марганцевий	Fe-Mn ортнштейни	Zn, Ni, Co, Cd, Pb
Карбонатний	Карбонатний горизонт	Cd, Cu, Sr

1) Алюмосилікатні бар'єри, найбільш сильно проявляються в ґрунтах важкого гранулометричного складу, Zn схильний до дії цього бар'єру в більшій мірі, він входить в грати шаруватих силікатів і закріплюється на цьому бар'єрі. У ґрунті такі бар'єри виявляються при відсутності конкуренції з боку інших фаз-носіїв (приклад, гідроксиди заліза). Zn закріплюється на алюмосилікатному бар'єрі: входить в грати шаруватих силікатів і закріплюється дуже міцно. Для Cu і Pb закріплення на даному бар'єрі не характерно.

2) Залістисті бар'єри, представлені ілювіальними горизонтом, в яких багато розсіяних частинок гідроксидів і оксидів Fe (III). На них закріплюються Cr, As, які утворюють різні сполуки з залізом. Бар'єр не характерний для Zn, Cu, Pb.

3) Карбонатні бар'єри в ґрунтах представлені карбонат-містять горизонтами. Zn і Cu закріплюються на карбонатному бар'єрі досить міцно, переважно у вигляді важкорозчинних карбонатів. Для Pb даний бар'єр не характерний.

4) Марганцеві бар'єри в основному не формують суцільного генетичного горизонту, а являють собою Мікробар'єри в полугідроморфних ґрунтах у вигляді Fe-Mn ортнштейнов. Цинк закріплюється на цьому бар'єрі.

2. Органогенні бар'єри вивчені мало. Їх поділяють на:

1) гумусові бар'єри, які формуються у верхніх горизонтах, насичених гумусом (міцно закріплюються Cu і Pb, для Zn - менш характерний).

2) Торф'яні бар'єри, характерні для As, органічна речовина торфу виступає пасткою для As. Дія цього бар'єру на ВМ вивчено мало.

3. Біогеохімічні бар'єри, на відміну від багатьох інших, пов'язані в основному з першим типом міграції. За своєю суттю вони представляють накопичення хімічних елементів рослинними і тваринними організмами. При цьому після їх відмирання сконцентрувалися елементи практично відразу залучаються до процесу міграції і в першу чергу в біологічний круговорот. Велика маса речовин накопичується на біогеохімічному бар'єрі, представленому рослинами. Однак процес накопичення хімічних елементів тваринами організмами, а особливо його наслідки, мають велике значення для людей. Ці геохімічні бар'єри відносяться до числа найбільш поширених. Концентрація хімічних елементів на біогеохімічних бар'єри безпосередньо є частиною біологічного кругообігу цих елементів [21, 30].

4. Соціальні геохімічні бар'єри - зони складування та захоронення відходів (промислових і побутових). На даному виді бар'єрів припиняється переміщення цілого ряду речовин, що беруть участь в певному виді міграції - соціальної (техногенної). Хімічні елементи накопичуються в підвищених концентраціях і не відповідають ні однієї природної асоціації, їх розподіл на бар'єрі нерівномірне [31, 57].

5. Комплексні геохімічні бар'єри утворюються за рахунок накладення друг на друга декількох різних бар'єрів. Також слід зазначити, що в природних умовах часто поява одного геохімічного бар'єру зумовлює виникнення другого, а їх спільна дія - третього, особливо це характерно при дії техногенних і соціальних бар'єрів.

Механізм дії геохімічних бар'єрів пов'язаний з вертикальною диференціацією хімічних елементів. Накопичення хімічних елементів (з'єднань) на геохімічних бар'єри часто призводить до їх аномальним концентрацій і загальний вміст

елементів на цьому бар'єрі різко збільшується, можливо, освіту родовища корисних копалин [30].

3.3. Кумуляція і міграція сполук важких металів в ґрунтах

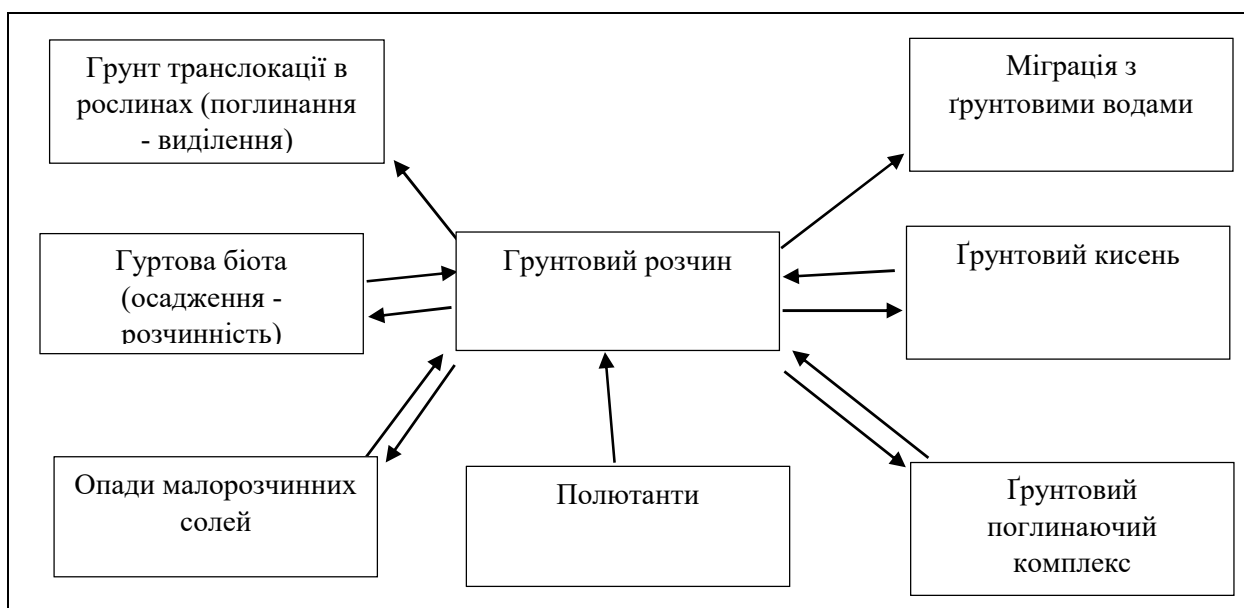
Ґрунт - це своєрідний природний цех, де цілеспрямовано діють процеси перекладу життєво важливих хімічних елементів в рухливе і доступне рослинам стан, або їх закріплення і накопичення. Основними процесами, в які залучені ВМ, є процеси адсорбції, міграції, трансформації, транслокації рослинами, виносу в ґрунтові води і включення в біогеохімічні кругообіг [21]. Локалізація форм ВМ залежить від ряду факторів: кількості і складу з'єднань, успадкованих від материнської породи і надходять з антропогенних джерел, взаємодії з компонентами ґрунтів і ґрунтових розчинів при вторинному перерозподілі. Характер цих взаємодій пов'язаний з властивостями іонів металів і зі складом і властивостями ґрунтів. Форми знаходження важких металів у ґрунтах визначають їх рухливість, міграційну здатність, доступність живим організмам і токсичність [22- 24].

Первинні мінерали вихідних порід - основне джерело всіх мікроелементів ґрунту. Встановлено належність мікроелементів до певних груп мінералів, вона обумовлена будовою атома елемента і кристалохімії мінералів: 1 групу становлять елементи, ізоморфно заміщають атоми в решітці мінералів, 2 група - елементи, адсорбовані на поверхні або в дефектах структури, в пустотах решіток мінералів, 3 група - мікроелементи, що входять до складу акцесорних мінералів [6]. Ізоморфне заміщення можливо в рядах мінералів: шпінелі (Zn), олівін (Zn), турмалін (Zn), гіперстен (Zn). Магнетит $FeFe_2O_3$ може мати склад $CuFe_2O_3$, $MnMn_2O_4$ і ізоморфно містити Zn, Cu.

Необхідно відзначити, що Zn, Cu і Pb концентруються в вивержених породах середнього складу (андезити, базальти), в осадових породах (залізисті і марганцеві руди, боксити). Залежно від геологічної будови і розвитку породи середній вміст хімічних елементів може відрізнятися, для ґрунтів Крайньої Півночі, за даними А.П. Виногорова, кларки хімічних елементів наступні (% маси): Cu - $1 \cdot 10^{-3}$; Zn - $3,9 \cdot 10^{-3}$; Pb - $1,9 \cdot 10^{-3}$, при цьому вміст в земній корі (% маси): Cu - $4,7 \cdot 10^{-3}$; Zn - $8,3 \cdot 10^{-3}$; Pb - $1,6 \cdot 10^{-3}$. Дані свідчать про те, що кларки Pb в ґрунті і земній

корі відрізняються незначно (елемент мало доступний для міграції), а кларк Cu і Zn в земній корі набагато вище, ніж в ґрунті, що говорить про руйнування ґрунтоутворюючих мінералів і доступності даних елементів живим організмам [25].

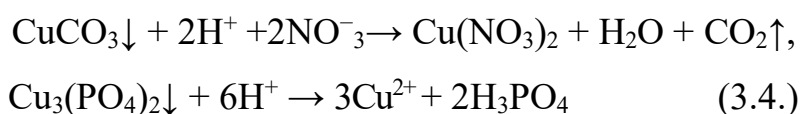
Мікроелементи техногенного походження зазвичай потрапляють на поверхню ґрунту, і їх подальша доля залежить від фізичних і хімічних властивостей ґрунту (рисунок 3.1) [26]. Частина металів проникає всередину ґрунтової товщі при низхідному струмі ґрунтової вологи. ВМ, що надходять на поверхню ґрунту, накопичуються в ґрунтовій товщі, особливо у верхніх гумусових горизонтах, і повільно віддаляються при вилуговуванні, споживанні рослинами, ерозії. Необхідно відзначити, що характер вертикального розподілу металів у міських ландшафтах істотно відрізняється: незалежно від типу ґрунтів характерний регресивно - акумулятивний тип перерозподілу.



Малюнок 3.1 - Схема трансформації сполук важких металів у ґрунті [9, 27]

В цілому на характер перерозподілу поллютантів в профілі ґрунтів впливає комплекс ґрунтових факторів: гранулометричний склад ґрунтів, реакція середовища, вміст органічної речовини, катіонообмінна здатність, наявність геохімічних бар'єрів, дренаж [9-10, 28-29].

Інтенсивність водної міграції елементів в значній мірі залежить від рН ґрунтового розчину. ВМ краще розчиняються і мігрують в кислому середовищі, і при зсуві рН в лужну сторону відбувається зниження їх розчинності, яке характеризується величиною рН початку осадження (для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ рН = 5,4; для $\text{Zn}(\text{OH})_2$ рН = 5, 2; для $\text{Pb}(\text{OH})_2$ = 6,0). Це пояснюється тим, що в кислому ґрунті спостерігається підвищений вміст H^+ , яке сприяє переведенню нерозчинних сполук металів в розчинні форми, наприклад, для міді він протікає по схемі (рівняння 3.4) [21] .:



Зміст органічного вуглецю є ще одним важливим показником в акумуляції металів, так як в першу чергу характеризує вміст гумусових кислот, які утворюють з металами комплексні з'єднання, сприяючи їх закріпленню в ґрунті.

Зміст фізичної глини безпосередньо впливає на вміст металів, так як глинисті компоненти ґрунту мають гарну здатність до адсорбції металів на своїй поверхні. Однак процес адсорбції є комплексним, і тут істотну роль грають значення рН і E_h ґрунтового розчину, згідно з правилом П.А. Ребиндера речовини адсорбуються тим краще, чим нижче їх розчинність. Відповідно, чим ближче умови ґрунтового розчину до рН початку осадження, тим вище буде адсорбційна здатність [9, 21]. На здатність іонів адсорбуватися ґрунтом істотно впливають властивості самих іонів, найбільш показові з яких - іонний потенціал ($\mu_{\text{Cu}^{2+}} = 2,5$; $\mu_{\text{Zn}^{2+}} = 2,41$; $\mu_{\text{Pb}^{4+}} = 5,26$; $\mu_{\text{H}^+} = 1,59$) і радіуси іонів ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,8$; $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,83$; $r_{\text{Pb}^{4+}} = 0,76$; $r_{\text{H}^+} = 1,26$), таким чином, кращу здатність до адсорбції з розчинів проявляють полівалентні іони, а серед іонів однакової валентності - мають великий радіус і іонний потенціал [30-31].

Катіонообмінна здатність (ЕКО) ґрунтів залежить від мінералогічного складу мулистій фракції, а також від кількості органічної речовини. Чим вище ЕКО (здатність глинистих мінералів стехіометрично пов'язувати катіони металів, обмінюючи їх на інші катіони), тим більше ТМ утримує ґрунт і тим менше їх надходить в рослини і живі організми. Надлишок вологи, навпаки, сприяє переходу металів в розчинні форми і підвищує їх доступність рослинам [32].

Якщо створити анаеробні умови, то активність мікроорганізмів збільшиться, тим самим підвищиться доступність ТМ рослинам. Тому дренажні системи, що регулюють водний режим, сприяють переважанню окислених форм металів і тим самим знижують їх міграційну здатність [33].

Функціонування ґрунтово-рослинного комплексу передбачає різні форми міграції, реалізовані як в рамках внутрішніх (усередині ґрунтово-рослинного комплексу), так і зовнішніх потоків [21].

Міграція є результатом кількох одночасно протікають: дифузії і масо переносу, біологічного кругообігу, рідкого і твердого стоку. Для ВМ характерні водна і повітряна міграції. Інтенсивність хімічних, фізичних і фізико-хімічних процесів міграції важких металів у ґрунті пов'язана функціональними залежностями з процесами сорбції-десорбції та різними формами ВМ [21].

Таким чином, метали, що надходять в ґрунт або знаходяться в ній, піддаються різним перетворенням. На ділянках з техногенними джерелами забруднення середовища ТМ одночасно виявляються всі три типи процесів. Міські ґрунту часто схильні до тривалого, але мало інтенсивного впливу великого числа малопотужних джерел забруднення, що сприяє більш міцному закріпленню ними ВМ техногенного походження [21, 34].

Висновки до розділу 3

Отже, за механізмом взаємодії металу з ґрунтовими компонентами і по способам вилучення ВМ зі складу ґрунтових компонентів виділяють дві групи з'єднань ВМ в ґрунтах: неміцно і міцно пов'язані з ґрунтовими компонентами.

1. Група неміцно пов'язаних з'єднань включає ВМ, що знаходяться в обмінному і специфічно сорбованому стані на поверхні ґрунтових частинок. Дана група сполук є найбільш важливою з екологічної точки зору, так як вони надходять в рослини і мігрують в суміжні середовища.

2. Група міцно пов'язаних з'єднань: включає ВМ, міцно закріплені в структурах первинних (приклад, Франклін $ZnFe_2O_4$) і вторинних мінералів силікатної і несилікатного природи (Cu_2SiO_4 , Віллема Zn_2SiO_4), а також знаходяться в складі важко розчинних солей і стійких органічних і органо-з'єднань.

Механізм дії геохімічних бар'єрів пов'язаний з вертикальною диференціацією хімічних елементів. Накопичення хімічних елементів (з'єднань) на геохімічних бар'єри часто призводить до їх аномальним концентрацій і загальний вміст елементів на цьому бар'єрі різко збільшується, можливо, освіту родовища корисних копалин [30].

Таким чином, метали, що надходять в ґрунт або знаходяться в ній, піддаються різним перетворенням. На ділянках з техногенними джерелами забруднення середовища ТМ одночасно виявляються всі три типи процесів. Міські ґрунту часто схильні до тривалого, але мало інтенсивного впливу великого числа малопотужних джерел забруднення, що сприяє більш міцному закріпленню ними ВМ техногенного походження.

4. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ ТА РОСЛИНАХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИЙОМИ ЗМЕНШЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ

4.1 Методика дослідження міграції важких металів в ґрунтах та рослинах

На сьогоднішній день існують дві групи основних аналітичних методів, що визначають наявність важких металів в ґрунті:

.- Електрохімічний

Електрохімічні методи класифікують за природою аналітичного сигналу. Так, в ході аналізу можна вимірювати потенціал одного з електродів (потенціометрія), опір комірки або електропровідність розчину (кондуктометрія). У багатьох випадках на електроди накладають зовнішня напруга, після чого вимірюють силу струму, що проходить через розчин (Вольтамперометрический методи, зокрема полярографія). При цьому на поверхні електродів протікають окислювально-відновні реакції, тобто йде електроліз розчину. Якщо провести електроліз до кінця і виміряти кількість електрики, який пішов на окислення (або на відновлення) визначається речовини, можна розрахувати масу цієї речовини. Такий метод називають кулонометрій. Іноді зміст визначається речовини розраховують по приросту електрода, т. Е. За масою виділився на ньому продукту електролізу (Електрогравіметрія). [3]

Електрохімічні методи досить селективні (крім кондуктометрії), тому з їх допомогою кількісно визначають одні елементи в присутності інших, окремо визначають різні форми одного елемента, ділять складні суміші і ідентифікують їх компоненти, а також концентрують деякі мікро емісій. Електрохімічні методи широко застосовують для контролю складу природних і стічних вод, ґрунтів і харчових продуктів, технологічних розчинів і біологічних рідин. Відповідні методики не вимагають складного устаткування, в них не використовуються високі температури і тиску. Різні електрохімічні методи розрізняються по чутливості, точності, експресної і іншими показниками, а тому добре доповнюють один одного.

Розглянемо методи електрохімічної групи:

Вольтометричними називають методи аналізу, засновані на реєстрації і вивченні залежності струму, що протікає через веллектролітичні осередок, від

зовнішнього накладеного напруги. Графічне зображення цієї залежності називають вольтамперограмми. Аналіз вольтамперограмми дає інформацію про якісному і кількісному складах аналізованого речовини.

Для реєстрації вольтамперограмм потрібна електролітична комірка, що складається з індикаторного електрода і електрода порівняння. Електродом порівняння зазвичай служить насичений каломельний електрод або шар ртуті на дні електролізера. В якості індикаторного використовують ртутний капає електрод, мікродіскові, платиновий або графітовий електроди.

Залежно від типу індикаторного електрода вольтомпереметричний метод прийнято ділити на полярографію і власне вольтамперометрію. Якщо в якості індикаторного електрода використовують ртутний капає електрод, то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмма і відповідно метод аналізу - полярографией. Метод був створений видатним чеським електрохімік лауреатом Нобелівської премії Яр. Гейровского (1922). При роботі з будь-яким іншим індикаторним електродом, в тому числі і зі стаціонарним ртутним, справа мають з вольтамперометрией.

Потенциометрический аналіз - це вимір показників тих речовин, які знаходяться в іонному стані. Іншими словами, під об'єктами дослідження виступають розчини, практично завжди водні, хоча аналіз твердих речовин також здійснюється в разі, якщо є наявність розчинних елементів. Для того щоб дослідити деякі частинки, може знадобитися електрод з чутливою мембраною певної форми, що допоможе зробити аналіз вузьких речовин або гелів

Потенциометрический аналіз проводиться декількома варіантами. Перший - це пряма потенціометрия. Найчастіше такий метод проводять для вимірювання рівня рН і залежить він від самого типу вимірювального електрода. Цей метод найпростіший. Другий метод - це потенціометричні титрування, який здійснюється в безлічі варіантів. Його суть полягає в тому, що для обчислення показників здійснюють ряд хімічних реакцій під контролем іоноселективного електрода. Цей метод відрізняється від попереднього великими затратами, а й більш точним результатом. І третій метод - метод добавок - споріднений вищеописаного. Його проводять в безлічі варіантів, які і дозволяють зробити аналіз малих концентрацій

Кулонометрія - електрохімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні кількості електричної енергії, необхідної для електрохімічного перетворення визначається речовини. У кулонометрії розрізняють два види аналізу:

пряму кулонометрію;

кулонометричне титрування.

кондуктометрії:

Кондуктометричні методи аналізу засновані на вимірюванні електропровідності досліджуваних розчинів. Існує кілька методів кондуктометричного аналізу:

пряма кондуктометрія - метод, що дозволяє безпосередньо визначати концентрацію електроліту шляхом вимірювання електропровідності розчину з відомим якісним складом;

Кондуктометричне титрування - метод аналізу, заснований на визначенні змісту речовини по зламу кривої. Криву будують за вимірюваннями питомої електропровідності аналізованого розчину, мінливої в результаті хімічних реакцій в процесі титрування;

Хронокондуктометричне титрування - засноване на визначенні змісту речовини по витраченому на титруванні часу, автоматично фіксується на діаграмній лентереєстратора кривої титрування.

Таким чином, можна знайти і обчислити вміст важких металів з низькою межею виявлення в ґрунтовому зразку.

. Екстракційно-фотометричні методи

Ці методи застосовують в аналітичній хімії дуже навіть широко, причому визначення аналізованого компонента в екстракті може здійснюватися як фотометричним, так і іншим методом: поліграфічним, спектральним.

Разом з тим існують деякі групи екстракційних методів, в яких фотометричні закінчення є найбільш ефективним, забезпечуючи необхідну швидкість і точність визначення. Ці методи називаються екстракційно-фотометричними. Досить поширеною є методика, за якою певний мікроелемент переводять в розчинний у воді зафарбована сполука, екстрагують його і екстракт фото моделюють . Така методика дозволяє усунути заважає вплив сторонніх компонентів і збільшує

чутливість визначення, так як при екстракції відбувається концентрування мікро домішок. Наприклад, визначення домішок заліза в солях кобальту або нікелю проводять екстракцією його тіоціанатних комплексів аміловим спиртом [3].

Спектрофотометричний метод аналізу заснований на спектрально-виборчому поглинанні монохроматичного потоку світлової енергії при проходженні його через досліджуваний розчин. Метод дозволяє визначати концентрації окремих компонентів сумішей забарвлених речовин, що мають максимум поглинання при різних довжинах хвиль, він більш чутливий і точний, ніж фотоелектроколориметричний метод. Відомо, що фотоколориметричний метод аналізу застосуємо тільки для аналізу забарвлених розчинів, безбарвні розчини у видимій області спектра мають незначним коефіцієнтом поглинання. Однак багато безбарвні і слабо забарвлені сполуки (особливо органічні) мають характерні смугами поглинання в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра, що використовують для їх кількісного визначення. Спектрофотометричний метод аналізу застосуємо для вимірювання свитопоглинання в різних областях видимого спектра, в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра, що значно розширює аналітичні можливості методу.

Спектрофотометричний метод в ультрафіолетовій області спектра дозволяє індивідуально визначати дво- і трикомпонентні суміші речовин. Кількісне визначення компонентів суміші засноване на тому, що оптична щільність будь-якої суміші дорівнює сумі оптичної щільності окремих компонентів.

Атомно - абсорційно спектроскопії.

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії в даний час є найзручнішим для визначення змісту металів в об'єктах довкілля, харчових продуктах, ґрунтах, різних сплавах. Також метод використовується в геології для аналізу складу гірських порід, металургії для визначення складу сталей.

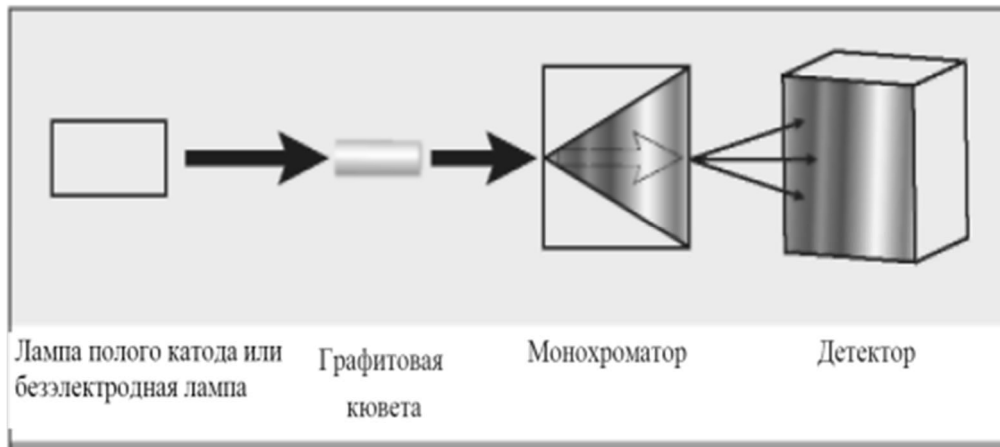
Метод атомно-абсорбційної спектроскопії рекомендується здебільшого державних стандартів для визначення рухомого цинку в ґрунті, природних і водах, а також у безлічі кольорових сплавів [5].

Метод заснований на поглинанні електромагнітного випромінювання вільними атомами в стаціонарному (не збудженому) стані. При довжині хвилі, що

відповідає переходу атома з основного в збуджений електронний стан, заселеність основного рівня зменшується. Аналітичний сигнал залежить від числа збудженому частинок в аналізованому зразку (тобто від концентрації елемента), отже, вимірюючи кількість поглиненого електромагнітного випромінювання можна визначити концентрацію визначуваного елемента в початковому зразку [4].

Метод заснований на поглинанні ультрафіолетового або видимого випромінювання атомами газів. Щоб провести пробу в газоподібній атомне стан, її впорскують в полум'я. Як джерело випромінювання застосовують лампу з порожнистим катодом з обумовленого металу. Інтервал довжин хвиль спектральної лінії, що випускається джерелом світла, і лінії поглинання того ж самого елемента в полум'ї дуже вузький, тому що заважає поглинання інших елементів практично не позначається на результатах аналізу. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу відрізняється високою абсолютною і відносною чутливістю. Метод дозволяє з великою точністю визначати в розчинах близько вісімдесяти елементів в малих концентраціях, тому він широко застосовується в біології, медицині (для аналізу органічних рідин), в геології, ґрунтознавстві (для визначення мікроелементів в ґрунтах) і інших областях науки, а також в металургії для досліджень і контролю технологічних процесів.

Через шар атомних парів проби, одержуваних за допомогою атомізатора пропускають випромінювання в діапазоні 190-850 нм. В результаті поглинання квантів світла атоми переходять в порушені енергетичні стану. Цим переходам в атомних спектрах відповідають т. зв. резонансні лінії, характерні для даного елемента. Відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера, мірою концентрації елемента служить оптична щільність $A = \lg (I_0 / I)$, де I_0 і I - інтенсивності випромінювання від джерела відповідно до і після проходження через поглинаючий шар.



Малюнок 4.1 Принципова схема атомно-абсорбційного спектрометра: 1-лампа полого катода або безелектродна лампа; 2-графітовий кювету; 3-монохроматор; 4-детектор

За точністю і чутливістю цей метод перевершує багато інших; тому його застосовують при атестації еталонних сплавів і геологічних порід (шляхом переведення в розчин).

Істотною відмінністю атомної абсорбції від полум'яно-емісійної спектрометрії є те, що в останньому методі вимірюється випромінювання, що випускається атомами в збудженому стані в полум'я, а атомна абсорбція заснована на вимірі випромінювання, поглиненого нейтральними, не збудженому атомами, що знаходяться в полум'я, яких в полум'я в багато раз більше, ніж порушених. Цим пояснюється висока чутливість методу при визначенні елементів, що мають високу енергію збудження, т. Е. Важко збуджуються

Джерелом світла в ААС служить лампа з порожнистим катодом, що випускає світло, що має дуже вузький інтервал довжин хвиль, порядку 0,001нм. Лінія поглинання що визначається елемента дещо ширше випущеної смуги, що дозволяє вимірювати лінію поглинання в її максимумі. Прилад містить необхідний набір ламп, кожна лампа призначається для визначення тільки одного будь-якого елементу.

«Кювет» в ААС служить саме полум'я. Оскільки в ААС дотримується закон Бера, чутливість методу залежить від довжини поглинаючого шару полум'я, яка повинна бути постійною і досить великий.

Застосовують полум'я, для отримання якого в якості пального використовують ацетилен, пропан або водень, а в якості окислювача - повітря, кисень або оксид азоту (1). Обрана газова суміш визначає температуру полум'я. Повітряно-ацетиленове полум'я і повітряно-пропанове мають низьку температуру (2200-2400 ° С). Таке полум'я використовують для визначення елементів, сполуки яких легко розкладаються при цих температурах. Повітряно-пропанове полум'я використовують тоді, коли є труднощі в отриманні ацетилену; така заміна ускладнює роботу, оскільки в технічному пропане є домішки, що забруднюють полум'я. При визначенні елементів, що утворюють з'єднання використовують високотемпературне полум'я (3000-3200 ОС, створюване сумішшю оксид азоту (1) - ацетилен. Таке полум'я необхідно при визначенні алюмінію, берилію, кремнію, ванадію і молібдену. Для визначення миш'яку і селену, перетворених на їх гідриди, потрібно відновне полум'я, що утворюється спалюванням водню в аргоно-повітряної суміші. Ртуть визначають (безполуменевий методом », оскільки вона може існувати в пароподібному стані і при кімнатній температурі.

Порівняльна оцінка можливостей і характеристик різних оптичних методів не може носити абсолютного характеру в зв'язку з великою різноманітністю і специфікою завдань аналізу. Різними можуть бути вимоги до концентраційного діапазону, точності і нижніх меж кількісних визначень. Залежно від маси аналізованої проби істотно різні вимоги до характеристики меж виявлення, що досягаються застосуванням методом аналізу. Так, маючи в своєму розпорядженні великою масою проби, можна вирішити задачу визначення мікродомішок за допомогою методів аналізу, що характеризуються низькими відносними межами виявлення. Якщо ж в розпорядженні аналітика є лише мала маса проби, метод аналізу повинен характеризуватися низькими абсолютними межами виявлення цікавлять елементів-домішок. Не останню роль в оцінці недоліків і переваг різних методів грає економічність цих методів: вартість апаратури, витрата енергії, трудові витрати, тривалість аналізу [5].

Атомно-емісійний спектральний аналіз - практично найпоширеніший експресний високочутливий метод ідентифікації та кількісного визначення малих змістів елементів. Важливою перевагою методу в порівнянні з іншими оптичними

спектральними, а також багатьма хімічними та фізико-хімічними методами аналізу є можливість одночасного кількісного визначення великого числа елементів в широкому інтервалі концентрацій з прийнятною точністю при використанні малої маси проби [4]. Достоїнствами методу атомно-флуоресцентного аналізу є порівняно низький рівень фону, висока селективність вимірювань, малі спектральні перешкоди, що дозволяє детектувати слабкі аналітичні сигнали і відповідно дуже малі абсолютні кількості елементів. До недоліків методу атомно-абсорбційної і в певній мірі атомно-флуоресцентної спектрометрії слід віднести затруднительность одночасного визначення декількох елементів [3].

З точки зору можливості визначення ультрамалих абсолютних змістів елементів-домішок (# 10-11-10-12 г) з оптичних атомно-спектральних методів заслуговують на особливу увагу нові атомно-флуоресцентні та атомно-іонізаційні методи з порушенням і іонізацією атомів за допомогою перебудовуються лазерів на барвниках, а також деякі сучасні варіанти оптичних атомно-емісійного та атомно-абсорбційного методів аналізу. Останнім часом широкого поширення набув атомно-емісійний аналіз з порушенням спектрів в високостабільній індуктивно-плазмі (ІСП-АЕС).

Сучасні аналізатори на основі цього методу зазвичай включають поліхроматор з ґратами і приймачі із зарядним зв'язком. Така оптична схема дозволяє одночасно реєструвати всі спектральні лінії в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Програмне забезпечення сучасних ІСП-АЕС-аналізаторів здатне автоматично розраховувати концентрацію визначених елементів по інтенсивності їх спектральних ліній з корекцією фону і можливих спектральних накладень. Відповідно такі аналізатори відрізняються високою точністю і продуктивністю [4].

Основними особливостями МРА-915-М є: універсальність і селективність. Аналізатор МРА-915М, завдяки своїй високій селективності, дозволяє визначати зміст широкого кола елементів в пробах самого різного складу - без або з мінімальною пробопідготовкою. ААС з ЕТА і зєємановських коректором неселективного поглинання у всьому світі визнаний як референтного методу при визначенні малих змістів елементів в пробах складного складу [5].

Межі виявлення елементів на рівні кращих атомно-абсорбційних спектрометрів, пропонованих на ринку аналітичного обладнання.

Автоматизація вимірювань. МРА-915М є повним автоматом з автоматичною зміною джерел випромінювання і установкою відповідних резонансних ліній, присутній турель на 6 ламп (комп'ютерна перебудова з одного елемента на інший без необхідності ручного юстирування). Для введення проб в МГА-915М використовується Автосемплер з 55 осередками для проб. Отримані дані можуть безперервно передаватися в АСУ для управління технологічним процесом. Аналіз повітря - з електростатичним осадженням аерозолів повітря безпосередньо в графітовому атомізаторі. Аналіз низьких змістів гідридообразуючих елементів (зокрема Se, As, і ін.) І ртуті в природних водах за допомогою ртутно-гідридної приставки.

4.2. Рослини сидерати

За сучасних глобальних змін клімату, що нині відчуває людство, у тому числі й в Україні, завдання охорони родючості ґрунту і збільшення продуктивності та стійкості агрофітоценозів з урахуванням ґрунтово- кліматичних особливостей зони, необхідно розв'язувати комплексно, в рамках адаптивно-ландшафтних енерго- і ресурсощадних систем землеробства, які, поряд з відтворенням родючості та захистом ґрунтів від ерозії, забезпечують збереження агроландшафтів та екологічну безпеку середовища проживання людини. Тому в сучасному землеробстві країни важливе практичне значення має розроблення і впровадження у виробництво сидеральної системи землеробства .

Стабілізація і підвищення ґрунтової родючості за рахунок традиційних органічних (гною) і мінеральних добрив нині є нереальним . У зв'язку з цим виникає потреба у використанні інших джерел, які були б не менш ефективними за гній та не вимагали значних матеріально-технічних витрат. З погляду науково-обґрунтованих підходів для поліпшення ситуації, що склалася, доцільним є використання сидератів .

Наслідком нераціонального використання земель впродовж ХХ століття, відсутності сталої сільськогосподарської політики, порушення сівозмін, надання переваги більш «економічно вигідними культурам» та невдалих аграрних реформ

– є збіднення біологічного різноманіття та порушення у землекористуванні співвідношень ріллі до кормових угідь, яке практично становить 1 : 0,2, за нормативу 1 : 1,6 [73]. У 1990 р. в структурі посівних площ України 45 % займали зернові культури, 12 % – технічні, 6 % – картопля і овочево-баштанні, 37 % відводилось під кормові культури, а в 2012 р. зернові вже займали 55 %, технічні – 29 %, картопля і овочево-баштанні – 7 %, кормові культури 9 %. Тобто нині структура посівних площ перенасичена злаковими зерновими та технічними культурами, а площа кормових культур зменшилися в чотири рази. Оптимізована прогнозна модель структури посівних площ в агропромисловому комплексі Черкаської області включає 56,4 тис. га сидеральних парів або 4 %. Враховуючи реальні посіви соняшнику у структурі посівних площ (8–10 %), половину площ після соняшнику слід переводити в сидеральні пари. У структурі попередників під пшеницю озиму сидеральні пари повинні займати 17–18 %.

Термін «сидерація» запропонував у XIX сторіччі французький вчений Ж. Віль, що у перекладі з латинської означає зірковий, променевий, тобто добрива, які можна одержувати унаслідок перетворення сонячної енергії. Заробку спеціальних посівів рослин, надземна маса яких частково або повністю заробляється у ґрунт, називають «сидерацією», а саму культуру сидератом. Під сидерацією слід розуміти заробку не тільки надземної маси, а й кореневої системи культури в орний шар ґрунту, тобто всієї рослинної біомаси. Заорювання надземної маси спільно з кореневою системою рослини вагомніше відображає суть сидерації.

Введення в сівозміну сидератів є одним з основних заходів відшкодування втрати органічних речовин ґрунту. Так, Д. М. Прянишников зазначав: «Там, де для покращення ґрунтів особливо необхідно збагачення їх органічною речовиною, а гною з тієї чи іншої причини не вистачає, зелене добриво набуває особливо великого значення. Разом з гноєм та іншими органічними та мінеральними добривами зелене добриво в якості одного з елементів системи удобрення повинно стати досить потужним засобом підвищення врожаїв і покращення родючості ґрунту». Нині цей важливий резерв підвищення родючості ґрунту та врожаю сільськогосподарських культур знаходить всебічне визнання в дослідженнях наукових установ і широке застосування в господарствах України.

Виснаженому ґрунту для відновлення родючості необхідний відпочинок, тобто його треба залишити під паром або засіяти культурою, яка знижує або послаблює ґрунтовтому. Так, після соняшнику в Степу рекомендується розміщувати переважно чистий пар, а в Лісостепу – ярі парозаймальні культури. Видозміною зайнятого пару є сидеральний пар – поле на якому вирощуються парозаймальні культури на зелене добриво.

Покривні культури добавляють біорізноманіття в землеробську систему та сприяють рециркуляції поживних речовин: азоту, фосфору, калію, кальцію, маргану та сірки, які акумулюються сидератами під час вегетації.

Сидеральний пар знижує кислотність ґрунту і рухомість алюмінію, забур'яненість полів, підвищує буферність, поліпшує структуру ґрунту, активує життєдіяльність ґрунтових мікроорганізмів. Їх вирощування запобігає втратам елементів живлення внаслідок ерозії та міграції по профілю ґрунту. Разом з тим, глибоке заорювання зеленої маси сидеральних небобових культур на сильно ущільнених і/або перезволожених ґрунтах через відсутність дренажу чи глибокого розпушування різко інтенсифікує розвиток глейових процесів і, як наслідок, підкислення ґрунтового середовища.

Важливо в систему чергування культур включити сівбу буркуну, який здатний «перекачувати» кальцій з нижніх горизонтів ґрунту в верхні, а також інші макро- і мікроелементи. За рахунок цього знижується кислотність та зростає родючість ґрунту.

Сидерати володіють специфічною біологічною активністю у відношенні до бур'янів, зменшуючи їх кількість та негативну дію. У лабораторному досліді з вивчення впливу водних витяжок із зеленої маси гірчиці білої на проростки і схожість деяких поширених бур'янів встановлено пригнічення проростків і зниження схожості гірчаку на 30 %, а таких бур'янів, як ромашка непахуча, щиріця звичайна – на 70–80 %. Отже, заорювання сидератів очищає ґрунт від бур'янів на самому початку їх розвитку – під час проростання.

Загорнута зелена маса в ґрунт поліпшує поживний режим, водні, теплові і повітряні властивості ґрунту. Останнє є надзвичайно важливим для озимини на оглеєних ґрунтах, тому що поліпшення аерації підвищує насамперед

водопроникність кореневмісного шару та його зволоження. Це також перешкоджає утворенню льодової кірки на озимих. Ті самі чинники прискорюють весняне розмерзання ґрунту, запобігають водній ерозії, створюють оптимальний поживний режим для рослин, що прискорює їх досягання та підвищує врожай. Деякі сидерати (суріпиця, гірчиця, гречка) є медоносними рослинами, тому, крім відновлення родючості ґрунтів, вони суттєво збагачують кормову базу бджільництва .

4.3. Пари

Обробка ґрунту в розплідниках має на меті - поліпшення водного і повітряного режимів ґрунту, знищення бур'янів, шкідливих комах, грибкових захворювань, а також вирівнювання поверхні землі для рівномірного висіву насіння, їх закладення, зрошення та догляду. Ґрунт в розплідниках обробляють за системою чорного, раннього і зайнятого пару.

Оранка під чорний пар проводиться восени. Ранньою весною її боронують, а потім культивують лапчастого культиватором. Протягом всього літньо-осіннього періоду ґрунт міститься в чистому від бур'янів стані. Після дощів, якщо пар чистий, його тільки боронують.

Під ранній пар ґрунт орють навесні і відразу в два сліди боронують. Подальший догляд такий же, як і за чорним паром.

Під зайнятий пар ґрунт орють восени або навесні. На зайнятих парах рекомендується висівати сільськогосподарські культури (горох, кормові боби), що мають короткий вегетаційний період, що дає можливість відразу ж після збирання врожаю приступати до обробки ґрунту.

Навесні все зорані на зяб ділянки розплідника боронують, а потім культивують для утримання вологи. Ґрунт перед посівом повинна бути вирівняна і добре розпушена.

Основні способи обробки ґрунту - лушення, оранка, культивація, шлейфование, боронування і коткування.

Перед основною оранкою поля проводиться попередня дрібна обробка ґрунту на глибину 5-12 см, яка називається лушенням. Мета лушення - розпушення верхнього орного шару, що сприяє зменшенню випаровування вологи, гарному

проникненню атмосферних опадів і повітря в ґрунт, а також знищення бур'янів. Насіння бур'янів після луцнення проростають, а при основній оранці повністю знищуються.

У розпліднику луцнення проводять відразу ж після збирання врожаю багаторічних і однорічних трав або просапних культур, які займали поля сівозміни, не допускаючи пересихання ґрунту. Цей процес здійснюється за допомогою дискових або відвальних луцильників. У разі засмічення поля корінний парост та кореневищними бур'янами, особливо пирієм, луцнення слід проводити дисковими луцильниками на глибину залягання кореневищ (10- 12 см) в двох взаємно-перпендикулярних напрямках.

Після луцнення, через 15-20 днів, переходять до осінньої оранки, що отримала назву зяблевої. Якщо основна оранка проводиться навесні, вона називається весняна вспашка. Весняна вспашка допускається в умовах достатнього зволоження і на незасмічені ґрунтах. Оранка проводиться тоді, коли ґрунт досягає «стиглості», т. Е. Розсипається на дрібні грудки і при обробці «Не маже».

Зяблева оранка повинна проводитися в ранні терміни, для північної половини європейської частини - в серпні і першій половині вересня, для південних районів європейської частини - не пізніше початку жовтня. Ґрунти, що вийшли з-під сіялців і саджанців, які не луцять - після осінньої викопування садивного матеріалу їх відразу орють на зяб, а після весняної викопування залишають під пар.

Основна оранка повинна проводитися плугом з передплужником, що забезпечує скидання верхнього, розпорошеного шару ґрунту на дно борозни і вивертання на поверхню нижнього, структурного, добре розпушеного. При цьому рослинні залишки і насіння бур'янів глибоко закладаються, що затримує їх розвиток. Глибина оранки в посівному відділенні розсадника приймається до 27-30 см, а в шкільному - до 60 см; для плантацій, садів і захисних смуг прийнята глибина оранки до 60 см.

До числа основних способів обробітку ґрунту відноситься культивация. Культивация - це дрібне розпушування ґрунту на глибину 6-12 см без обороту оброблюваного шару з підрізанням коренів бур'янів. При проведенні передпосівної обробки ґрунт культивують один - два рази, при догляді за паром три-чотири і між

рядками - шість-вісім разів. Культивуація, проведена поперек поля або по діагоналі, забезпечує хороше його вирівнювання, що дуже важливо при посіві насіння.

Ранньою весною для утримання вологи, а також після культивуації під час передпосівного обробітку ґрунту, при догляді за парою і посівами проводиться боронування, мета якого - знищення ґрунтової кірки, сходів бур'янів, вирівнювання поверхні поля. Боронування проводять на глибину 3-5 см. Осіннє боронування сприяє накопиченню і збереженню вологи в ґрунті, попередня вага проводиться з метою руйнування ґрунтової кірки .. Літній боронування також має на меті знищення кірки, що утворилася після дощів.

Для вирівнювання ґрунту і знищення гребенів, які утворилися при оранці, спеціальними волоками і шлейфами поперек гребенів виробляють шлейф. Рівна поверхня забезпечує необхідну глибину загортання насіння.

Перед посівом і після нього з метою руйнування кірки, брил, для ущільнення та вирівнювання поверхні ґрунт накочують,, для чого користуються гладкими і кільчастими катками.

Під пари найчастіше залишають поля після зернових колосових культур, льону, соняшнику та ін. Головні завдання обробки парів - знищення бур'янів, накопичення вологи і доступних для рослин поживних речовин, попередження розвитку ерозії ґрунту.

В умовах достатнього зволоження і слабкого прояву вітрової ерозії обробіток чорного пару починають з оранки на кшталт зябу після збирання попередника з дотриманням вищевикладеної технології основного обробітку ґрунту після непропашних культур. Під оранку вносять органічні і мінеральні добрива.

На наступний рік у весняно-літній період парування проводять послідовно заглиблюють культивуації для знищення бур'янів. Механічні поверхневі обробки можуть бути замінені застосуванням гербіцидів. В кінці літа або на початку осені проводиться глибока незбережені обробка парового поля.

Поле, залишене під ранній пар, з осені не обробляється. Навесні на такому полі проводиться боронування, потім протягом весни і літа - ряд культивуацій в міру відростання бур'янів, які можуть бути замінені обробкою гербіцидами. У серпні практикується оранка з закладенням органічних і мінеральних добрив.

У відкритому степу, при коефіцієнті зволоження <1 і прояві вітрової ерозії ґрунту, обробка парових полів повинна виконувати ґрунтозахисні функції. Поле під чорний пар після збирання попередника обробляється голчастою бороною з подальшою плоский крій обробкою на 12 ... 14 см. При збиранні зернових культур солома подрібнюється і розкидається по полю. Навесні наступного року проводиться боронування БІГ-ЗА, потім обробки плоскі фрези КПШ-5, КПШ-9 та ін. Механічні обробки можна замінити внесенням гербіцидів. Остання плоский крій обробка проводиться восени на глибину 16 ... 18 см під зернові культури і на 25 ... 27 см - під просапні.

В агроландшафтах з проявом водної ерозії, на схилах крутизною понад 5 ... 7 ° необхідне включення в сівозміну зайнятих парів. Як паро зайняті культур застосовуються буркун, озиме жито на зелений корм, ріпак, Горох суміші та ін. Після паро зайняті культур ґрунт обробляють в літньо-осінній період по типу чистого пара. Така обробка після рано збираних культур називається половина пари. У степовій зоні оранку замінюють плоский крій обробкою на глибину 12 ... 14 см. Останню обробку проводять восени на глибину 16 ... 18 см під ярі зернові та на 25 ... 27 см під просапні культури. Взимку практикують снігозатримання.

4.4. Рекультивація ґрунтів, забруднених сполуками важких металів

Безпечне землекористування та збереження якості суміжних середовищ має на увазі необхідність відновлення (очищення) ґрунтів.

На здатності переводити метали в рухому форму засновані методи очищення ґрунтів. При виборі методу вилучення металів враховують їх кількість в ґрунті, склад і дисперсність твердої фази, форми зв'язування металів. Метали, що знаходяться в обмінній формі, витягуються розчинами солей, пов'язані з карбонатами - розчинами кислот, з оксидами заліза і марганцю - хімічними відновниками, з органічною речовиною – комплексоутворюючими речовинами. Метали, що знаходяться у вигляді сульфідів витягуються з ґрунту хімічними окиснювачами [50].

Для промивання ґрунту найчастіше використовуються технології *ex situ* та *in situ*. В технології *ex situ* ґрунт попередньо викопують на поверхню і промивають водним розчином відповідного екстрагента на поверхні землі в спеціальних

басейнах або на похилих платформах. Практичний приклад застосування технології відмивання ґрунту розроблений в компанії Tallon Metal Technologies Ins. (Канада), дана технологія була також випробувана в Росії в 2009 році на експериментальному полігоні під Москвою.

Процес очищення ґрунтів за технологією компанії Tallon є багатоступеневим і складається з декількох етапів (додаток 6, малюнок 1).

Перевагою даного методу є подальше використання металів, витягнутих з ґрунту в якості сировини. Але більш економічними є *in situ* різновиди технології промивання ґрунтів.

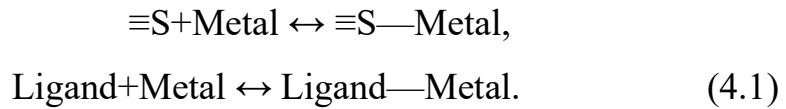
Промивання ґрунту *in situ* - це екстрагування забруднень з ґрунту водою або спеціальними водними розчинами без її вилучення на поверхню. Таке промивання виконують пропусканням екстрагуючої рідини через ґрунт на ділянці забруднення. Промивання виконують пропусканням екстрагуючої рідини через ґрунт на ділянці забруднення через свердловину або використовуючи процес природної інфільтрації (додаток 6, малюнок 2).

Основне застосування даної технології - видалення ТМ з ґрунту. Для застосування технології необхідно враховувати наступні фізичні і хімічні характеристики ґрунту: проникність, структуру, текстуру, пористість, вологість, вміст загального органічного вуглецю, ємність катіонного обміну, рН і буферну ємність. Для забруднювача повинні бути визначені: концентрація, розчинність, коефіцієнт розподілу. Характеристики ґрунту і забруднювачів визначатимуть необхідні промивні рідини, сумісність промивних рідин.

Для промивання ґрунту можуть використовуватися такі реагенти [40, 58]:

- Розчини кислот. ВМ в більшості аналітичних методик видаляють з використанням HCl і HNO_3 , необхідні концентрації кислоти залежать від величини і ступеня утримування металу, а також від необхідного ступеня очищення. Встановлено, що ефективність використання HCl вище, ніж HNO_3 , це пов'язано з утворенням розчинних металохлоридних комплексів. Але слід враховувати, що при використанні кислот в якості екстрагентів, можливо негативний вплив на фізичну і хімічну структуру ґрунтів (наприклад, розчинення мінералів).

- Органічні і неорганічні ліганди (ЕДТА, оцтова кислота, Cl^-), дія яких заснована на утворенні розчинних внутрішньо- і зовнішньосферних комплексів з катіонами ТМ. Розподіл ТМ між ґрунтовими поверхневими групами і розчиненими комплексним лігандом сильно залежить від констант стійкості (констант освіти) в наступних реакціях, рівняння 4.1:



- Хлорид кальцію - CaCl_2 . В результаті обмінних реакцій відбувається взаємодія ВМ з ґрунтовими частинками, вони можуть бути десорбувати при введенні вторинного обмінного катіона (Ca^{2+}). У достатній кількості іони кальцію будуть витіснити іони ВМ з поверхневих центрів на ґрунтових частках. При високій концентрації хлорид-іонів в ґрунтовій воді, що заповнює пори, можуть утворюватися розчинні хлоридних комплекси металів.

На заключних етапах очистки природних середовищ можуть бути використані методи очищення, засновані на використанні рослин. Використання рослин для очищення ґрунтів, забруднених ґрунтів і донних опадів називається фіторемедіації (іноді «зеленої ремедіації»). За допомогою рослин забруднення можуть бути знешкоджені, а також вилучені різними шляхами в результаті деградації, екстракції (накопиченням, акумуляцією), ізолювання або іммобілізації.

Найлегше рослини витягають метали, що знаходяться в ґрунтових розчинах у вигляді вільних іонів і розчинних комплексів. Рослини також можуть витягувати іони металів, пов'язані з іонообмінними групами мінеральної речовини ґрунту і адсорбовані на неорганічних ґрунтових складових. Метали, пов'язані з органічною речовиною, а також обложені або нерозчинні з'єднання металів, особливо оксиди, карбонати і гідроксиди, важкодоступні рослинам.

Здатність рослин поглинати забруднення та трансформувати їх використовується в методах фіторемедіації: фітоекстракції, фітодезактивації, фітодеградації, фітотрансформації, фітовипаровування [50].

При фітоекстракції (фітоаккумуляції) забруднення надходять з ґрунту в рослини через кореневу систему, концентруються в тканинах наземних органів

(листках і стеблах) і видаляються з навколишнього середовища при зборі врожаю рослин. Фітоекстракція вважається досить ефективним методом для видалення таких ТМ, як Pb, Cd, Ni, Co, Cr, Cu, Zn. Для фітоекстракції використовуються рослини, які акумулюють забруднення головним чином в наземній масі.

Фітостабілізація - використання рослин для зменшення мобільності забруднень в ґрунті, їх вилуговування в ґрунтові води, поширення з водними або повітряними потоками, а також по харчових ланцюгах. Найбільш часто фітостабілізації застосовують для зменшення рухливості ВМ (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) і As. В результаті фізико-хімічних або хімічних процесів, що протікають в прикореневій зоні, метали адсорбуються або осідають поблизу або на коренях рослин у вигляді карбонатів, сульфідів, фосфатів або гідроксидів.

Ізолюючий рослинний покрив застосовується для контролю інфільтрації атмосферних вод і ізоляції місць захоронення промислових, побутових та інших відходів, твердих опадів, витягнутих донних мулів від проникнення дощових і талих вод замість глиняних, цементних, асфальтових, геосинтетичних покриттів може використовуватися ґрунтовий покрив з рослинами.

Різофільтрація. Одним із принципів обмежень розглянутих вище методів фіторемедіації є необхідність знаходження коренів рослин в безпосередній близькості від забруднених мас. У різофільтрації використовують кореневу систему рослин і їх проростки (метод бластофільтрації) для видалення ВМ (Zn, Pb, Ni, Cd), радіонуклідів (Cs, Sr, U, Pu) і рідше - органічних ксенобіотиків із забруднених стоків, поверхневих або ґрунтових вод, омивають коріння рослин. Токсичні метали абсорбуються на поверхні і в тканинах коренів, осідають і концентруються в прикореневій зоні.

Ряд мікроорганізмів, вирощених на поживних середовищах з додаванням забрудненої ВМ ґрунту, стимулює перехід металів з ґрунту в рослини [50].

Висновки до розділу 4

В даному розділі було проведено аналіз методик досліджень міграції важких металів в ґрунтах та рослинах та технологічних прийомів зменшення важких металів в ґрунтах. В ході аналізу технологічних прийомів було розібрано такі прийоми як: рослини сидерати , при та рекультивация ґрунтів забруднених сполуками важких металів. Отже , деякі рослини сидерати не тільки відновлюють родючість ґрунтів , вони суттєво збагачують кормову базу бджільництва. Обробка ґрунту має на меті – поліпшення водного і повітряного режимів ґрунту, знищення бур'янів , шкідливих комах, грибкових захворювань, а також вирівнювання поверхні землі для рівномірного висіву насіння.

ВИСНОВКИ

Таким чином, вище приведений огляд літературних джерел дозволяє зробити висновок про те, що інтенсивна виробнича, господарська, побутова діяльність людини супроводжується небажаними наслідками - забрудненням навколишнього середовища. небезпека ВМ обумовлена їх здатністю до біоаккумуляції і концентрування при русі по трофічного ланцюга, їх не можна зруйнувати або перетворити в ході хімічних процесів, що призводить до пригнічення розвитку біоти, зниження біологічного різноманіття та продуктивності екосистем. Показниками стану хімічних елементів в ґрунтах служать зміст і співвідношення їх з'єднань. До числа найважливіших процесів, які контролюють міграційну здатність ВМ в системі ґрунт- рослина, відносяться процеси адсорбції, тому вивчення адсорбційних властивостей ґрунтів на різному рівні техногенного впливу - серйозне завдання ґрунтової екології, важлива в науковому та практичному аспекті [2].

Дослідження складу з'єднань металів в ґрунтах і механізмів їх трансформації мають більш ніж півстолітню історію, але актуальність їх зростає в зв'язку з необхідністю отримання адекватної оцінки сьогоденного стану забруднених ґрунтів, прогнозу їх зміни, пошуку шляхів їх поліпшення.

Після обробки та систематизації літературних джерел було запропоновано для зменшення впливу ВМ в системі ґрунт - рослина – людина використання органічних та мінеральних добрив. Тим самим зменшим потрапляння ВМ в ґрунт, з ґрунту в рослини , а від рослини – людини.

Список використаної літератури

1. Новожилова Є. В., С. Денарт. Безпека продуктів харчування, відстеження та відповідальність у харчовому ланцюзі. Навчальний посібник. К.: НАУ, 2006. 48 с.
2. Данилко В. К., Тарасович Л. В. Агрохімічний сервіс: реалії та перспективи: монографія. ЖДТУ. Житомир, 2012. 251 с.
3. Тлумачний словник української мови. URL: <http://sum.in.ua/s/toksykologhija>.
4. Словник української мови. URL: <http://sum.in.ua/s/toksykologhija>.
5. Мудрак О. Екологічна безпека Вінниччини: монографія. Вінниця: ВАТ «Міська друкарня», 2008. 456 с.
6. Органічне землеробство: з досвіду ПП «Агроєкологія» Шишацького району Полтавської області. Практичні рекомендації. С. С. Антонець, А. С. Антонець, В. М. Писаренко та ін. Полтава: РВВ ПДАА, 2010. 200 с.
7. Злобін Ю. А., Кочубей Н. В. Загальна екологія: навчальний посібник. Суми: ВТД «Університетська книга», 2003. 416 с.
8. Таргоням В. Екологізація землеробства: концепція розвитку. Новини агротехніки. 2007. № 4. С. 40–41.
9. Дослідити наукові засадиформування екологічності, ефективності та розвитку виробництва сільськогосподарської продукції на основі моделювання технологічних процесів біологічного рослинництва та соціальних запитів: звіт про наук.-дослід. роботу за 2006–2010рр. (заключний), № держ. реєстрації 0107U009812. Нац. акад. аграр. наук України, Інженерно-технологічний інститут «Біотехніка»; кер. Ндр Ю. Старчевський. О.: [б. в.], 2010. 81 с.
10. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище: навч. Посібник / Тарасова В. В., Малиновський А. С., Рибак М. Ф. К.: Видавництво «Центр учбової літератури», 2007. 200 с.
11. Агроєкологія: навчальний посібник / Фесенко А. М., Солошенко О. В., Гаврилович Н. Ю. та ін. Харків: ХНТУСГ, 2013. 291 с.

12. Яковець Л. А. Шляхи токсикації зернової продукції. Збалансоване природокористування – перспектива розвитку суспільства: Збірник матеріалів науково-практичної конференції студентів, магістрантів та аспірантів (Вінниця, 30 березня 2016 р.). Вінниця: ВНАУ, 2016. С. 5–7.
13. Марчук І. У., Розстальний В. М., Макаренко В. Є. Добрива та їх використання: Довідник. К.: Арістей, 2011. 254 с.
14. Назаренко І. І., Польчина С. М., Нікорич В. А. Ґрунтознавство. Чернівці: Книги 21 століття, 2004. 400 с.
15. Дегодюк Е. Г., Мамонтов В. Т., Гамалей В. І. Екологічні основи використання добрив К.: Урожай, 1988. 232 с.
16. Ткачук О. П., Яковець Л. А. Вміст нітратів у зерні злакових культур в умовах змін клімату. Кліматичні зміни та сільське господарство. Виклики для аграрної науки та освіти: Збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції за участю ФАО (Київ, 13–14 березня 2018 р.). Київ, 2018. С.120–122.
17. Яковець Л. А. Причини і наслідки забруднення зернової продукції нітратами. Інновації в сучасній агрономії: Збірник наукових праць VII Міжнародної наукової конференції молодих учених (Вінниця, 26–27 травня 2016 р.). Вінниця: ВНАУ, 2016. С. 8–11.
18. Дубініна А. А., Малюк Л. П., Салютіна Г. А., Шапорова Т. М., Кононенко Л. В. Товарознавчі аспекти підвищення безпеки харчових продуктів: монографія. К.: Професіонал, 2005. 176 с.
19. Бірук Л. А. До питання проектування протиерозійно – ґрунтозахисного упорядкованого агроландшафту в умовах Лісостепу. Агрохімія і ґрунтознавство. 1998. Ч. 4. С.23–25.
20. Бобик О. С., Біленчук П. Д., Чирва Ю. О. Екологічне право України: Навч. посібник. К.: Атіка, 2001. 216 с.
21. Кузьменко Є. І., Кузьменко А. С. Оцінка фітотоксичності важких металів в умовах моно- і полі елементного забруднення ґрунту. К.: Агроекологічний журнал. 2013. № 1. С. 33–35.

22. Василенко М. Г., Зосімов В. Д. Роль органо-мінеральних добрив у підвищенні продуктивності сірих лісових ґрунтів. К.: Збалансоване природокористування. 2014. № 2. С. 45–49.
23. Дегодюк С. Е., Літвінова О. А., Кириченко А. В. Вплив тривалого застосування добрив на розподіл фосфору за фракціями ґрунтового профілю. К.: Збалансоване природокористування. 2014. № 2. С. 73–77.
24. Балюк С. А., Ладних В. Я., Фадєє А. І., Захарова М. А., Мошник Л. І. Рекомендації щодо запобігання забрудненню важкими металами ґрунтів та рослинної продукції в умовах зрошуваного землеробства. Аграрна наука-виробництво. К., 2000. С. 5.
25. Ткачук О. П., Яковець Л. А. Особливості забруднення зернової продукції важкими металами в умовах Вінницької області. Збірник наукових праць. Сільське господарство та лісівництво. Вінниця, 2016. Вип. 4. С. 179–186.
26. Орлов Д. С. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв. М.: Издательство МГУ, 1994. 272 с.
27. Ватаманюк О. В., Яковець Л. А. Накопичення Рb і Сb у зерні сільськогосподарських культур під час зберігання в умовах зміни клімату. Вплив змін клімату на онтогенез рослин: Матеріали доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (Миколаїв, 3–5 жовтня 2018 р.). Миколаїв, 2018. С. 205–206.
28. Жеребна Л. О. Вплив важких металів, що містяться в мінеральних добривах, на якість рослинницької продукції. Харків: Агрохімія і ґрунтознавство. 2001. Вип. 61. С. 193–197.
29. Грабовський М. Б. Удобрення кукурудзи: на часі економія. The Ukrainian Farmer. 2016. № 1. URL: <http://www.agro-times.net>.
30. Паламарчук В. Д., Поліщук І. С., Венедіктов О. М. Системи сучасних інтенсивних технологій у рослинництві. Вінниця: ФОП Данилюк В. Г., 2011. С. 19–20.
31. Лихочвор В. Система удобрення кукурудзи. В. Лихочвор. Агробізнес сьогодні, 2014. № 8. URL: <http://www.agro-business.com.ua>.

32. Селітра аміачна. URL: <http://agrosience.com.ua>.
33. Дегодюк Е. Г., Сайко Ф., Корнійчук М. С. Вирощування екологічно чистої продукції рослинництва. К.: Урожай, 1992. 320 с.
34. Зіновчук Н. В., Чудовська В. А. Сучасні чинники розвитку органічного сільського господарства в Україні. Вісник Житомирського національного агроекологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2013. №1–2 (37). Том 2. С. 296–303.
35. Іваненко О. В., Тогачинська О. В., Ничик О. В. Вплив органо-мінеральних добрив на накопичення важких металів вегетативними і генеративними органами пшениці ярої. Вісник Житомирського національного агроекологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2014. № 1 (39). Том 1. С. 44–50.
36. Мислива Т. М. Цинк в ґрунтах Житомирського Полісся. Вісник Житомирського національного агроекологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2011. № 1 (28). Том 1. С. 123–136.
37. Byars L. L. Strategy in a changing environment. Chicago: IRWIN, 2005. 366 p.
38. Gooudie A. The human impact on the natural environment. Cambridge: MIT PRESS, 2007. 454 p.
39. Андропова Л. А. Эколого-агрохимическая оценка применения осадков сточных вод и компостов на основе коры и лигнина при выращивании сельскохозяйственных растений на дерново-подзолистой почве: Автореф. дис. канд. б. н. М.: 2002. 25 с.
40. Teodorescu T. I., Labrecque M., Daigle S., Poisson G. Wastewater sludge fertilization biomass productivity and heavy metal bioaccumulation in two Salix species grown in southern Quebec (Canada). Proceeding of the First biomass conference of the Americas Burlington 30 august au 2 sept. 2006. P. 1645–1650.
41. Labrecque M., Teodorescu T. I., Daigle S. Effect of wastewater sludge on growth and heavy metal bioaccumulation in two Salix species. Plant and Soil. 2004. № 171. P. 303–306.

42. Erikson J. E. Factors influencing adsorption and plant uptake of cadmium from agricultural soils. Uppsala: Swedish University of Agricultural Science, 2007. 104 p. (Reports and Dissertation. 4.).
43. Jonsson J. O., Erikson J. E. The effect of fertilization for higher potassium content on Cd level in wheat grain. 7-th ICOBTE. Uppsala, 2003. V. 3. P. 242–243.
44. Greger m., landberg T., Bengtsson L. Cadmium uptake in wheat – influence of nitrogen supplementation. Rep. From Cadmium Seminar «Cadmium from Plough to Plate», 12 June 2002 in Uppsala, Sweden. Uppsala, 2005. P. 17.
45. Кавецький В. М., Гець Т. С. Екотоксикологічна оцінка фтору при застосуванні фосфоритів місцевих родовищ України. Вісник аграрної науки Причорномор'я. Т.2, спец. випуск 3(12). 2001. С. 59–63.
46. Дж. Гофман, О. Ван Клімпут, М. Сьоме, Городній М. М. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення. К.: Арістей, 2004. 487 с.
47. Interactions between toxic and essential trace metals in cattle from a region with low levels of pollution. M. L. Alonso, J.L. Benedito, M. Miranda [et al.]. Arch environ contam toxicol. 2002. Nov. 42 (2). P. 165–172.
48. Кавецький В. М. Екотоксикологічне обґрунтування застосування засобів хімізації. Агроєкологічний журнал. 2002. №. 2. С. 24–30.
49. Ладонин В. Ф. Влияние комплексного применения средств химизации на содержание тяжелых металлов в почве и растениях. Химия в сел. хоз-ве. – 2003. № 4. С.32–34.
50. Кабате–Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Медицина, 2000. 439 с.
51. Laboudique J. V. Heavy metal contamination in soils, in agriculture and the quality of our environment. Am. Assoc. Adv. Sci. Publ, 85, 2005, p. 343.
52. Фудишин Б. М., Дорохов В. І., Павлюк Г. В. Екологічна хімія. Херсон. Олді-Плюк, 2014. 515 с.
53. Reilly C. Metal contamination of food: its significance for food quality and human health. C. Reilly. Oxford: Blackwell Science, 2002. 266 p.

54. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 3. Свинец. Всемирная организации здравоохранения, Программа ООН по окружающей среде. Женева: ВОЗ. М.: Медицина, 1980. 192 с.
55. Валерко Р. А., Мислива Т. М., Герасимчук Л. О. Особливості акумуляції свинцю у едафотобах і фітоценозах Житомира. Вісник Житомирського національного агроекологічного університету. На уково-теоретичний збірник. 2011. № 1 (28). Том 1. С. 179–189.
56. Ezaki T. Analysis for threshold levels of cadmium in urine that induce tubular dysfunction among women in non-polluted areas in Japan. [T. Ezaki, T. Tsukahara, J. Moriguchi et al.]. Arch Occup Environ Health. 2003. Vol. 76 (3). P. 197–204.
57. Єгорова Т. М. Еколого-геохімічні процеси міграції цинку в агроландшафтах України. К.: Агроекологічний журнал. 2014. № 3. С. 14–22.
58. Soil Sampling and Methods of Analysis. Second Edition, Edited by M.R. Carter, E. G. Gregorich. Canadian Society of Soil Science, Francis Group. 2006. 198 p.
59. Карпова С. Ю., Соловьев Г. В. Удобрения, качество продукции и окружающая среда. Агрехимический вестник. 2004. № 5. С. 10–11.
60. Кіщак Т. С., Багацька О. М., Юрченко Т. В. Накопичення важких металів у дерново-підзолистому ґрунті при тривалому застосуванні добрив в умовах Полісся України. Науковий вісник. К. 2006. Вип. 104. С. 272–274.
61. Головатый С. Е., Жигарев П. Ф., Панкруская Л. Л. Поступление кадмия в сельскохозяйственные растения. Агрехимия. 2000. № 1. С. 81–85.
62. Гордній М. Н., Шикуча М. А., Гудов І. М. Агроекологія: навчальний посібник для студентів аграрних вузів. К.: Вища школа, 1993. 416 с.
63. Шарандак П. В. Вміст кадмію в ґрунтах Луганської області. Науково-технічний бюлетень. Том 13, № 1–2. 2012. Режим доступу до журн.: <http://www.inenbiol.com/ntb/ntb7/68.pdf>.

64. Зіновчук Н. В., Чудовська В. А. Сучасні чинники розвитку органічного сільського господарства в Україні. Вісник Житомирського національного агроєкологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2013. №1–2 (37). Том 2. С. 296–303.
65. Кадмий: екологічні аспекти: доклад: пер с англ. Програма ООН по охороні навколишнього середовища, Міжнародна орг. праці та ВООЗ. М.: Медицина, 1994. 160 с.
66. Мислива Т. М. Мідь у ґрунтах Житомирського Полісся. Вісник Житомирського національного агроєкологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2010. № 2 (27). С. 30–45.
67. Надточій П. П., Герасимчук Л. О. Міграція Cu, Zn, Pb, Cd в дерново-підзолистому ґрунті при різних рівнях імпактного поліметалічного забруднення. Вісник Житомирського національного агроєкологічного університету. Науково-теоретичний збірник. 2011. № 2 (29). Том 1. С. 21–37.
68. Єгорова Т. М. Еколого-геохімічні процеси міграції цинку в агроландшафтах України. К.: Агроєкологічний журнал. 2014. № 3. С. 14–22.
69. Cunningham S. D. Promises and prospects of phytoremediation. S. D. Cunningham, D. W. Ow. Plant Physiology. Vol. 110. № 3. 1996. P. 715–719.
70. Рейн Мортон. К. Шарн. Сільське господарство України. Посібник для виробника. К.: Наукова думка, 2004. 284 с.
71. Даниленко Ю. Ю. Взаємозв'язок показників стану зрошеного агроландшафту. Еколого-збалансоване управління меліорованими ландшафтами: збірник матеріалів Міжнар. Науково-практ. конф. молодих вчених. Херсон: РВВ «Колос», 2010. С. 62–63.
72. Монарх В. В. Оцінка екологічних ризиків забруднення пестицидами компонентів агроєкосистеми. Збалансоване природокористування. 2014. № 1. С. 1–2.

73. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubidity, Persistence, and Risks. Vladimir Turusov, Valery Rakitsky and Lorenzo Tomatis. *Environmental Health Perspectives*. Vol. 110, № 2, Feb., 2002. P. 125–128.
74. Reductive dechlorination of HCH isomers in soil under anaerobic conditions. P. J. Middeldorp, W. Doesburg, G. Schraa [and oth.]. *Biodegradation*. 2005. № 16. P. 283–290.
75. Viroj Wiwanitkit. *Malaria research in Southeast Asia*. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2007. 178 p.
76. Кашпаров В. О., Поліщук С. В., Отрешко Л. М. Радіологічні проблеми ведення сільськогосподарського виробництва на забрудненій в результаті Чорнобильської катастрофи території України. *Чорнобильський науковий вісник, бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення*. К.: Чорнобильінтерінформ, 2011. № 2 (38). С. 13–30.
77. Kashparov V. A., Lundin S. M., Khomutinin Yu. V. et al. Soil contamination with ⁹⁰Sr in the near zone of the Chernobyl accident. *Journal of Environment Ra–dioactivity*. 2001. Vol. 56, No. 3. P. 285–298.
78. Kashparov V. A., Ahamdach N., Zvarich S. I et al. Kinetics of dissolution of Chernobyl fuel particles in soil in natural conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2004. Vol. 72, Issue 3. P. 335–353.
79. Бондарева О. Б., Коноваленко Л. І., Мілігула О. М. Міграція та накопичення свинцю і кадмію у ґрунті і рослинах під впливом добрив. К.: *Агроекологічний журнал*. 2012. № 3. С. 20–23.
80. Єгоров Т. М. Фоновий уміст важких металів як екологічна характеристика ґрунтів Лісостепу. *Агроекологічний журнал*. №. 2014. С. 28–34.
81. Смаглій О. Ф., Кардишев Т., Литвак П. В. *Агроекологія.: Навч. Посібник*. К.: Вища освіта, 2006. 671 с.
82. Perugini M. Heavy Metal (Hg, Cr, Cd, and Pb) Contamination in Urban Areas and Wildlife Reserves: Honeybees as Bioindicators [Електронний ресурс].

- M. Perugini, M. Manera, L. Grotta et al. *Biol Trace Elem Res.* 2010. Режим доступу: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20393811>.
83. Разанов С. Ф. Зниження важких металів в рослинах та живих організмах. Збірник наукових праць ВНАУ. 2012. С. 75–79.