

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВЕТЕРИНАРНОЇ
МЕДИЦИНИ ТА БІОТЕХНОЛОГІЙ ІМЕНІ СТЕПАНА ГЖИЦЬКОГО
ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЙ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

Допускається до захисту
Кафедра **Сталого природокористування**
та захисту довкілля
«_____» _____ 2025 р.

Завідувач кафедри _____
(підпис)

к.б.н., доцент Петро ХІРІВСЬКИЙ
(наук.ступ., вч.зв., ініціали та прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Бакалавр
(рівень вищої освіти)

на тему: **«Порівняльна оцінка ступеня техногенного навантаження**
деяких територій Львівщини»

Виконала студентка групи Тз-41
Спеціальності 183 «Технології захисту
навколишнього середовища»
Гончарук Катерина Олександрівна

Керівник Ірина САЛАМАХА
Консультант Юрій КОВАЛЬЧУК

Дубляни 2025

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ
ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЙ ТА ЕКОЛОГІЇ**

Кафедра екології
Рівень вищої освіти «Бакалавр»
Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Завідувач кафедри _____
к.б.н., доцент Петро ХІРІВСЬКИЙ
« _____ » _____ р.

ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу студентки
Гончарук Катерини Олександрівни

Тема роботи: **«Порівняльна оцінка ступеня техногенного навантаження деяких територій Львівщини»**

1. Керівник кваліфікаційної роботи Саламаха Ірина Юріївна, кандидат сільськогосподарських наук, доцент.

Затверджені наказом по університету від « 21 » листопада 2023 р. № 631 к-с

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи 16 червня 2025 р.

3. Вихідні дані для кваліфікаційної роботи

Літературні джерела

Матеріали досліджень

Методики виконання досліджень

4. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які необхідно розробити)

ВСТУП

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

1.1 Техногенне забруднення ґрунтів і його вплив на агроєкосистеми

1.2 Біологічна дія важких металів на рослини

1.2.1 Фітотоксичність важких металів і механізми їх дії на рослини

1.2.2 Вплив важких металів на ріст, розвиток і продуктивність сільськогосподарських культур

1.2.3 Адаптаційна стійкість рослин до дії важких металів

1.3 Взаємодія важких металів у системі ґрунт–добриво–рослина

1.3.1 Важкі метали в системі ґрунт–добриво–рослина

1.3.2 Особливості акумуляції важких металів в овочевих культурах

2 УМОВИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.

2.1 Планування робіт з визначення важких металів у ґрунтах, продукції рослинництва та кормах

2.2 Відбір проб при загальних і локальних забрудненнях

2.3 Атомно-абсорбційний аналіз для визначення концентрації важких металів у зразках рослин

2.4 Метод мінералізації харчових продуктів

2.5 Виявлення вмісту важких металів у пробах ґрунту

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

3.1 Вміст важких металів у ґрунтах Шептицького гірничо-промислового району

3.2 Порівняльний аналіз територій з різним рівнем техногенного навантаження

3.3 Вміст важких металів у зразках рослинницької продукції у зоні розробки

Язівського родовища сірки

3.4 Характеристика забруднення важкими металами продукції рослинництва

3.5 Важкі метали у складі добрив та їх вплив на ґрунт і врожайність картоплі

4 ОХОРОНА ПРАЦІ.

4.1 Аналіз стану охорони праці в дослідній лабораторії

4.2 Організаційно-технічні заходи безпеки під час відбору зразків ґрунту

4.3 Заходи з дотримання гігієни праці та техніки безпеки під час проведення лабораторних досліджень

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

5. Перелік графічного матеріалу (подається конкретний перерахунок аркушів з вказуванням їх кількості): рисунок (1)

6. Консультанти з розділів:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1, 2, 3	Саламаха І.Ю., доцент кафедри екології		
4	Ковальчук Ю.О., доцент кафедри фізики, інженерної механіки та безпеки виробництва		

7. Дата видачі завдання 27 листопада 2023 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту	Строк виконання етапів проекту	Примітка
1	Написання вступу та розділу «Огляд літератури»	27.11.23 – 16.05.24	
2	Написання розділу «Умови і методика проведення досліджень»	17.05.24 – 05.09.24	
3	Написання розділу «Результати досліджень»	06.09.24 – 27.01.25	
4	Написання розділу «Охорона праці», підготовка висновків, формування бібліографічного списку	28.01.25 – 16.06.25	

Студентка _____ Катерина ГОНЧАРУК
(підпис)

Керівник кваліфікаційної роботи _____ Ірина САЛАМАХА
(підпис)

УДК 504.05(477.83)

Порівняльна оцінка ступеня техногенного навантаження деяких територій Львівщини. Гончарук К.О. Кваліфікаційна робота. Кафедра сталого природокористування та захисту довкілля. Дубляни, ЛНУВМБ ім. С.З. Гжицького, 2025.

72 с. текст. част., 10 таблиць, 1 рисунок, 42 джерела.

У кваліфікаційній роботі проаналізовано стан ґрунтів Львівської області в умовах техногенного навантаження, зокрема у зонах сірко- та вуглевидобування. Досліджено вміст важких металів у ґрунтах, рослинній продукції та кормах, а також оцінено їхній вплив на агроєкосистеми. Встановлено, що максимальні концентрації важких металів спостерігаються у сірковидобувних районах, що свідчить про високий рівень техногенної деструкції. Виявлено значну роль автотранспортного чинника у забрудненні рослин свинцем. Обґрунтовано ефективність агротехнологічних заходів з детоксикації ґрунтів, зокрема внесення органічних і фосфорних добрив, вапнування кислих ґрунтів та підвищення вмісту гумусу. Отримані результати можуть бути використані для моніторингу стану агроландшафтів і екологічного обґрунтування заходів з охорони ґрунтового покриву.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Техногенне забруднення ґрунтів і його вплив на агроєкосистеми	9
1.2 Біологічна дія важких металів на рослини	17
1.2.1 Фітотоксичність важких металів і механізми їх дії на рослини	17
1.2.2 Вплив важких металів на ріст, розвиток і продуктивність сільськогосподарських культур	21
1.2.3 Адаптаційна стійкість рослин до дії важких металів	23
1.3 Взаємодія важких металів у системі ґрунт–добриво–рослина	24
1.3.1 Важкі метали в системі ґрунт–добриво–рослина	24
1.3.2 Особливості акумуляції важких металів в овочевих культурах	26
2 УМОВИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
2.1 Планування робіт з визначення важких металів у ґрунтах, продукції рослинництва та кормах	30
2.2 Відбір проб при загальних і локальних забрудненнях	31
2.3 Атомно-абсорбційний аналіз для визначення концентрації важких металів у зразках рослин	38
2.4 Метод мінералізації харчових продуктів	41
2.5 Виявлення вмісту важких металів у пробах ґрунту	42
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	48
3.1 Вміст важких металів у ґрунтах Шептицького гірничо-промислового району	48
3.2 Порівняльний аналіз територій з різним рівнем техногенного навантаження	51
3.3 Вміст важких металів у зразках рослинницької продукції у зоні розробки Язівського родовища сірки	56

3.4 Характеристика забруднення важкими металами продукції рослинництва	57
3.5 Важкі метали у складі добрив та їх вплив на ґрунт і врожайність картоплі	59
4 ОХОРОНА ПРАЦІ	62
4.1 Аналіз стану охорони праці в дослідній лабораторії	62
4.2 Організаційно-технічні заходи безпеки під час відбору зразків ґрунту	63
4.3 Заходи з дотримання гігієни праці та техніки безпеки під час проведення лабораторних досліджень	64
ВИСНОВКИ	67
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	69

ВСТУП

Зростання рівня техногенного забруднення навколишнього середовища є однією з актуальних проблем сучасної екологічної науки. Протягом більш ніж півстоліття об'єктами досліджень науковців залишаються якісний склад забруднювальних речовин, що зумовлені антропогенною діяльністю, ідентифікація джерел надходження токсикантів у довкілля, а також розроблення та впровадження заходів для зниження техногенного навантаження на біоту.

Масштаби та різноманітність забрудників навколишнього середовища постійно зростають. Загальна кількість хімічних сполук, що надходять у біосферу з різних антропогенних джерел упродовж історії техногенезу, перевищує 100 тисяч, з яких близько 1,5 тисячі є особливо небезпечними для живих організмів і людини. Токсикологічна оцінка сучасного рівня забруднення деякими з цих речовин свідчить про їхній отруйний вплив на біосферу. У зв'язку з цим у науковій літературі сформувався термін «важкі метали», який набув негативного значення через їхню екологічну небезпеку.

Надходження цих забруднювальних речовин у біосферу може відбуватися як спонтанно – унаслідок техногенних аварій, катастроф та пожеж, так і цілеспрямовано в процесі людської діяльності. Зокрема, людина активно застосовує пестициди, хімічну, бактеріологічну та ядерну зброю, здійснює захоронення токсичних відходів у морських і океанічних глибинах, спеціалізованих сховищах, геологічних структурах і на полігонах. Додатково антропогенні токсиканти потрапляють у довкілля через викиди в атмосферу, скиди забруднених вод у природні водойми тощо. Із другої половини XIX століття поряд із дослідженням антропогенних забруднювачів, що впливають на живі організми, екологи все більше зосереджують увагу на природних токсинах. Вивчаються механізми їх дії на клітинному та організмовому рівнях, а також їхня роль

у внутрішньовидових і міжвидових взаємодіях популяцій. Отримані наукові дані широко застосовуються для розроблення лікарських препаратів, створення екологічно безпечних пестицидів, що є аналогами природних захисних токсинів рослин і тварин, та інших біотехнологічних рішень.

Тому, метою кваліфікаційної роботи було науково обґрунтувати рівень техногенного забруднення ґрунтів важкими металами деяких територій Львівської області та оцінити його вплив на стан агроєкосистем, зокрема на накопичення токсичних елементів у рослинницькій продукції, з урахуванням взаємодії важких металів у системі ґрунт–добриво–рослина.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі науково-практичні завдання:

1. Узагальнити сучасні наукові дані щодо фітотоксичної дії важких металів на рослини, механізмів їх адаптаційної відповіді, закономірностей акумуляції токсичних елементів у продукції рослинництва в залежності від екологічних умов, а також проаналізувати особливості взаємодії важких металів у системі ґрунт–добриво–рослина з урахуванням потенційних ризиків для агроєкосистем.

2. Визначити концентрації важких металів у ґрунтах Шептицького гірничо-промислового району та здійснити порівняльний аналіз територій з різним ступенем техногенного навантаження з метою оцінки рівня забруднення ґрунтового покриву.

3. Проаналізувати вміст важких металів у зразках рослинницької продукції, вирощеної у зоні техногенного впливу Язівського родовища сірки, та оцінити вплив важких металів, що надходять із мінеральними добривами, на агрофізичні властивості ґрунту і врожайність сільськогосподарських культур.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Техногенне забруднення ґрунтів і його вплив на агроєкосистеми

Прискорений науково-технічний прогрес і пов'язане з ним забруднення навколишнього середовища негативно впливають на земельні ресурси. Промислові центри є основними джерелами забруднення ґрунтів, їхній вплив може поширюватися на десятки, а за певних метеорологічних умов – навіть на 150–180 км. Промислові викиди, потрапляючи в атмосферу, сприяють утворенню кислих опадів, які вимивають техногенні домішки з повітря, підвищуючи мінералізацію опадів, концентрацію мікроелементів та знижуючи рН [6; 18].

Ґрунти страждають від кислих опадів, газів та продуктів фотохімічного окиснення [21; 25]. Міський пил та аерозолі, що переносяться вітром, також забруднюють сільськогосподарські угіддя, приносячи важкі метали, зокрема свинець (Pb) та кадмій (Cd) (рис.1).



Рисунок 1.1 – Карта забруднення довкілля Львівської області.

Важкі метали, що надходять від промислових викидів, мають високу здатність до акумуляції у ґрунтах. Це не лише призводить до їх накопичення, а й порушує природні співвідношення хімічних елементів, що може спричинити токсичний вплив на всі рівні трофічного ланцюга та значні зміни у складі біоценозів. У районах інтенсивного промислового забруднення метали накопичуються як у ґрунтах, так і в рослинах, які поглинають їх із ґрунтового середовища та атмосферного повітря. Існує чітка кореляція між концентрацією металів у ґрунтах та їхнім вмістом у рослинності. Підкислення ґрунтів посилює доступність металів для рослин, що призводить до їх інтоксикації [28; 36].

Забруднення території впливає на якість сільськогосподарської продукції, спричиняючи не тільки накопичення токсичних сполук, але й порушення балансу поживних компонентів, зокрема підвищений вміст нітратів та нітритів.

На основі узагальнення літературних даних розроблено класифікацію ґрунтів за ступенем забруднення металами [25; 41]. Основним критерієм є коефіцієнт накопичення (КН) металів, що показує кратність перевищення середнього вмісту металів (кларка) у ґрунтах, а також відсоток зниження врожайності:

- незабруднені ґрунти: КН 1–2;
- слабозабруднені: КН до 10;
- середньозабруднені: КН 10–30;
- сильно забруднені: КН 30–60 (відповідає ГДК важких металів);
- дуже сильно забруднені: КН понад 60.

Важкі метали, накопичуючись у ґрунтах у вигляді оксидів і сульфідів, вступають у хімічні та біохімічні реакції, негативно впливаючи на мікрофлору, склад і властивості ґрунтів. Зокрема, порушуються процеси гумусоутворення, поживні елементи гірше закріплюються гумусовими речовинами та легше вимиваються. З часом змінюється мікробіологічна спільнота, переважають мікроскопічні гриби. Важкі метали можуть

спричиняти диспергацію ґрунтів, руйнуючи орґано-мінеральні комплекси та знижуючи їх стійкість, що погіршує фізико-хімічні властивості та активізує процеси ерозії, особливо в зонах задимлення [8; 12].

Вихлопні гази автомобілів містять близько 200 токсичних речовин, включаючи оксиди вуглецю та азоту, вуглеводні (зокрема бензапірен), альдегіди, сірчисті гази, а також сполуки свинцю, хлору, броду та фосфору. Свинцевмісні компоненти, що осідають на рослинах, водоймах та ґрунтах, не асимілюються мікроорґанізмами і накопичуються. Близько 40% свинцю осідає безпосередньо на дорожньому покритті та в його околицях, поширюючись на відстань до 130 м, і може в 5 разів перевищувати природний фон на відстані 100 м від дороги [5; 9].

Дослідження показують, що концентрації кадмію, стронцію, міді, свинцю, нікелю та цинку зростають із інтенсивністю руху автотранспорту, перевищуючи природні фонові рівні в десятки разів. Зменшення вмісту металів у глибших шарах ґрунту вказує на їх надходження з повітря [32].

Орґанічна речовина відіграє ключову роль у фіксації свинцю в ґрунті. Адсорбція свинцю гумусом та стійкість свинцево-гумусних зв'язків зростають при підлужуванні середовища. Кадмій, що потрапляє в ґрунт внаслідок згоряння дизельного палива, закріплюється менш міцно. Негативний вплив свинцю на мікробіологічну активність ґрунту значно залежить від його механічного складу: піщані ґрунти більш чутливі до забруднення, ніж глинисті [2; 42].

До основних забруднювачів ґрунтів, харчових продуктів і кормів належать важкі метали, нітрати, пестициди та інші ксенобіотики. Серед них найбільш небезпечною групою є важкі метали, зокрема свинець (Pb), ртуть (Hg), кадмій (Cd), миш'як (As), цинк (Zn), нікель (Ni) та мідь (Cu) [24; 35]. Близько 90 % важких металів, що надходять у навколишнє середовище, акумулюються у ґрунтовому покриві, звідки вони здатні мігрувати у підґрунтові та поверхневі води, засвоюватися рослинами і, зрештою, потрапляти до трофічних ланцюгів [8; 29; 31].

Свинець, ртуть, кадмій, миш'як і цинк класифікуються як пріоритетні техногенні забруднювачі довкілля, оскільки їхнє накопичення в агроекосистемах відбувається особливо інтенсивно [24; 26; 33]. Ці елементи характеризуються високою спорідненістю до біомолекул – амінокислот, білків, ферментів – що зумовлює їхню здатність порушувати основні метаболічні процеси, пригнічувати ферментативну активність, уповільнювати ріст і розвиток організмів [8; 35; 39].

У сільськогосподарському виробництві наслідком надлишкового надходження важких металів є зниження врожайності, пригнічення життєдіяльності культурних рослин і погіршення якісних показників продукції, зокрема вмісту білків, цукрів, вітамінів і мікроелементів [26; 29; 42]. Допустимі рівні споживання важких металів із продуктами харчування без загрози для здоров'я варіюються залежно від виду елемента: для свинцю – 3 мг, кадмію – 0,4–0,5 мг, ртуті – 0,3 мг на тиждень [34]. Хоча ці показники є умовними, вони слугують науково обґрунтованою основою для контролю вмісту важких металів у харчових продуктах [20; 24].

Важкі метали відіграють у живих організмах двояку роль. У малих концентраціях вони входять до складу біологічно активних сполук, що забезпечують регуляцію життєво важливих процесів. Однак техногенне забруднення, яке змінює еволюційно сформовані рівні цих елементів, може призводити до серйозних і навіть катастрофічних наслідків для біоти [24; 39]. Наприклад, важкі метали, що потрапили в організм людини, здебільшого акумулюються в печінці та виводяться надзвичайно повільно [8; 24; 35].

Первинно важкі метали акумулювалися переважно в ґрунтах. Однак навіть рослинницька продукція, вирощена на слабозабруднених ґрунтах, може спричиняти кумулятивний ефект, поступово підвищуючи концентрацію цих елементів в організмах теплокровних тварин і людини [26; 31; 33].

Після поглинання рослинами важкі метали нерівномірно розподіляються між їхніми органами та тканинами [29; 31; 38]. Вивчення закономірностей накопичення цих елементів у рослинному організмі є важливим для розроблення заходів щодо обмеження їх надходження в харчовий ланцюг людини [8; 26; 35].

Процеси поглинання, транспорту, метаболізму та розподілу важких металів у рослинах залежать від видових і сортових особливостей культур, а також перебувають під впливом екологічних і антропогенних факторів [8; 29; 31].

Акумуляція та розподіл важких металів у рослинних органах визначаються насамперед видовими особливостями, фізіологічною спеціалізацією та морфологічною структурою окремих органів, зокрема типом листків, розмірами черешків і жилок, а також параметрами центрального циліндра в коренеплодах [29; 38].

Основними джерелами забруднення атмосферного повітря є спалювання вугілля та інших видів викопного палива, виплавка чорних і кольорових металів, а також діяльність підприємств хімічної та атомної промисловості. Елементи, що утворюють леткі сполуки або входять до складу тонкодисперсних часток, мають підвищену здатність до поширення в атмосфері. Серед важких металів, які найбільш характерні для атмосферного забруднення, виділяють кадмій (Cd), свинець (Pb) і нікель (Ni) [2; 3; 17].

Викиди, що утворюються внаслідок промислового виробництва, експлуатації двигунів внутрішнього згорання, а також діяльності теплоелектростанцій (ТЕС, ТЕЦ) і котелень, спричиняють забруднення прилеглих територій. Основна концентрація забруднюючих речовин фіксується у безпосередній близькості до джерела викиду, зокрема в районі розташування промислових об'єктів. Найвищі рівні забруднення ґрунтів важкими металами спостерігаються у межах радіуса 10 км від

джерела викиду. У таких випадках важкі метали включаються у біологічний кругообіг, що може мати екологічні наслідки [5; 7].

Потрапляючи в атмосферу у вигляді хімічних сполук або в атомарному стані, важкі метали можуть взаємодіяти з атмосферним киснем, водою та іншими хімічними компонентами, утворюючи високотоксичні сполуки, що містять їхні іони. У промислових районах такі сполуки можуть перебувати в атмосфері у вигляді аерозолів, зберігаючись у повітрі протягом тривалого часу та переміщуючись на значні відстані від місця викиду [8]. Наприклад, у зоні впливу великих теплоелектростанцій (ТЕС) у радіусі 15–20 км осідає лише 30–60% твердих часток викидів, тоді як решта включається у циркуляційні процеси регіонального та навіть глобального масштабу. У межах населених пунктів, особливо міст, де паливом слугує кам'яне вугілля, забруднення ґрунтів свинцем може простежуватися на відстані до 5 км від межі населеного пункту [11; 34].

У регіонах, де відсутні підприємства важкої та хімічної промисловості, основним джерелом контамінації біосфери важкими металами, зокрема свинцем (Pb), є автомобільні дороги, розташовані поблизу сільськогосподарських угідь [12; 33].

Тверді частинки неорганічних сполук свинцю, що викидаються з двигунів внутрішнього згоряння, утворюють в атмосфері аерозолі. У зонах з різною інтенсивністю руху автотранспорту формуються локальні повітряні геохімічні аномалії, що охоплюють територію завширшки до 100–200 м та заввишки до 8 м, при цьому максимальна концентрація свинцю у повітрі спостерігається на висоті 1–2 м. Внаслідок вітрового перенесення пилу з дорожнього покриття значна частка свинцю (до 50% від загального рівня забруднення) осідає на рослинність, причому його максимальне накопичення відбувається на відстані до 60 м від дороги [17].

Атмосферні викиди сполук важких металів залишаються значним джерелом вторинного забруднення інших компонентів біосфери, зокрема водних ресурсів, ґрунту та рослинності.

Основними природними процесами, що сприяють надходженню важких металів у водне середовище, є хімічне вивітрювання гірських порід та їх вивільнення внаслідок ґрунтоутворення. Водночас антропогенний вплив здебільшого пов'язаний із діяльністю гірничодобувної промисловості, зокрема видобуванням вугілля та руд, а також із надходженням промислових і комунальних стічних вод [21; 25].

Більшість важких металів не здатні перебувати у водному середовищі в розчиненому стані протягом тривалого часу. Зазвичай вони існують у формі колоїдних зависей та зв'язані з органічними й мінеральними компонентами. У зв'язку з цим їхній вміст у донних відкладеннях або планктоні часто використовується як індикатор забруднення води важкими металами, а самі осади розглядаються як кінцевий пункт їх міграції у водних екосистемах [28].

Дослідження свідчать, що як фітопланктон, так і судинні водні рослини здатні селективно акумулювати мікроелементи. Унаслідок цього концентрації окремих елементів у водному середовищі можуть істотно змінюватися залежно від сезону, тоді як інші метали можуть повторно переходити у розчинену форму внаслідок розкладу водної рослинності [42].

Ґрунт є унікальним компонентом біосфери, оскільки виконує не лише функцію геохімічного накопичувача забруднювальних речовин, але й слугує природним буфером, що регулює перенесення хімічних елементів і сполук до атмосфери, гідросфери та живих організмів. Незалежно від джерела, важкі метали неминуче осідають на поверхні ґрунту, де їхнє накопичення відбувається протягом тривалого часу.

На відміну від інших компонентів біосфери, забруднюючі речовини, зокрема важкі метали, зберігаються у ґрунтах значно довше, а їхнє забруднення часто має необоротний характер [6]. Метали, що накопичуються в ґрунті, повільно видаляються внаслідок вилужування, поглинання рослинами, ерозійних процесів та дефляції. Період

напіввидалення важких металів у ґрунтах варіюється: для Zn він становить 70–510 років, для Cd – 13–1100 років, для Cu – 310–1500 років, а для Pb – 740–5900 років [7].

Аналіз балансу надходження та винесення металів у ґрунтах свідчить про зростання концентрацій мікроелементів у поверхневому шарі ґрунту внаслідок активного розвитку промислової та сільськогосподарської діяльності. Окрім атмосферних та водних джерел забруднення, значний внесок у накопичення важких металів у ґрунтах здійснюють агротехнічні заходи, зокрема застосування мінеральних добрив, пестицидів та зрошення. Це особливо актуально для таких елементів, як Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb і Hg [34; 36].

Опади, особливо дощ, сприяють аерозольному підняттю ґрунтових частинок внаслідок ударної дії крапель, що зумовлює поверхнєве забруднення рослин важкими металами. Потужні зливи можуть піднімати до 225 т/га ґрунту, з частками менше 125 мкм, які переважно не перевищують висоту 40 см. Такий механізм особливо впливає на низькорослі культури та пасовищну рослинність [8; 32].

Вторинне вітрове перенесення важких металів та забризкування рослин ґрунтовими частинками характеризуються значним територіальним поширенням і не обмежуються безпосередньою близькістю до джерела забруднення, як, наприклад, у випадку з автошляхами. Важливу роль у цих процесах відіграє гранулометричний склад ґрунту, зокрема вміст глинистої фракції, яка акумулює найбільшу кількість важких металів [37; 38].

Отже, стрімкий розвиток науки і техніки призводить до комплексного та тривалого забруднення земель важкими металами, що надходять з промислових та транспортних джерел. Це має суттєво негативний вплив на ґрунти, сільськогосподарські культури, рослинність і всю біосферу, що потребує постійного моніторингу та впровадження заходів для пом'якшення цього впливу.

1.2 Біологічна дія важких металів на рослини

1.2.1 Фітотоксичність важких металів і механізми їх дії на рослини

Хімічні елементи, що входять до складу рослин, умовно поділяються на дві основні групи. Перша група включає структурні елементи, які формують молекули основних органічних сполук, таких як білки, жири та вуглеводи. Друга група представлена функціональними елементами, які беруть активну участь у процесах синтезу структурних сполук, проте, як правило, не входять безпосередньо до їхнього складу [36].

Залежно від вмісту в рослинах мінеральні елементи поділяються на макроелементи, мікроелементи та ультрамікроелементи. Макроелементи зазвичай є складовими структурних компонентів рослинного організму. Всі структурні елементи належать до групи легких елементів, атомна маса яких не перевищує 40.

Мікроелементи переважно виконують функціональну роль, оскільки входять до складу ферментів, вітамінів та інших біологічно активних сполук. Вони каталізують процеси синтезу органічних речовин і, подібно до інших каталізаторів, задовольняють потреби організму навіть у незначних кількостях [24].

Особливу увагу слід приділити ультрамікроелементам – металам, які можуть мати високу токсичність, а в деяких випадках і радіоактивність. Незважаючи на їхню низьку концентрацію в організмі, вони здатні істотно впливати на обмінні процеси та ріст. Дія ультрамікроелементів може проявлятися у стимуляції росту та синтезу окремих органічних сполук, таких як вуглеводи, білки, жири й вітаміни, що іноді має господарське значення. Однак позитивні ефекти, найімовірніше, зумовлені не біологічною необхідністю цих елементів, а стимулюючою дією мікродоз токсичних речовин на організм [8; 29].

Через високу токсичність використання ультрамікроелементів у рослинництві є проблематичним, оскільки застосування їх як добрив може легко призвести до перевищення допустимого рівня та спричинити негативні наслідки [3]. Крім того, накопичення цих елементів у рослинах створює потенційну загрозу для здоров'я людини й тварин, погіршує гігієнічну якість продукції та може негативно впливати на врожайність [24; 39].

Для легких біогенних елементів діапазон доступних концентрацій у середовищі існування рослин є досить широким, тоді як для мікро- та ультрамікроелементів, переважно з групи важких металів, оптимальний або безпечний інтервал значно вужчий [37].

Важкі метали належать до протоплазматичних отрут, токсичність яких підвищується зі збільшенням відносної атомної маси [19]. Високотоксичними для рослин вважаються ті елементи, які проявляють шкідливий вплив на тест-організми вже за концентрації у розчині до 1 мг/л. До цієї групи належать Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , а також, ймовірно, Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} [35].

Помірно токсичні елементи чинять інгібуючий ефект при концентраціях від 1 до 100 мг/л. До них відносяться арсенати, борати, бромати, хлорати, перманганати, молібдати, антимонати, селенати, а також іони As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn та інші [35].

До слабкотоксичних належать елементи, що рідко спричиняють негативний вплив за концентрацій понад 1800 мг/л, серед яких Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Li^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} та інші [26; 35].

Токсичність важких металів проявляється різними механізмами. Деякі з них, зокрема мідь і ртуть, у токсичних концентраціях інгібують активність ферментів. Взаємодіючи з органічними молекулами, ці метали утворюють комплексні сполуки, здатні проникати крізь клітинні мембрани. Зокрема, ртуть, свинець, мідь, берилій, кадмій і срібло

пригнічують активність таких ферментів, як лужна фосфатаза, каталаза, оксидаза та рибонуклеаза [12; 23].

Важкі метали, такі як алюміній, барій і залізо, можуть утворювати преципітати з аніонами PO_4^{2-} , SO_4^{2-} та іншими, а також формувати хелатоподібні комплекси із метаболітами, що ускладнює їх подальшу участь у метаболічних процесах [24]. Це може призводити до посилення деградації ключових сполук, наприклад, аденозинтрифосфату (АТФ).

Деякі важкі метали безпосередньо взаємодіють із клітинними мембранами, змінюючи їх проникність та інші фізико-хімічні властивості. Наприклад, Au , Cd , Cu та Fe^{2+} у певних умовах можуть спричиняти руйнування клітинних мембран [34]. Крім того, ряд важких металів вступає у конкурентні взаємодії з необхідними для рослин елементами, порушуючи їх функціональні ролі: літій (Li) конкурує з натрієм (Na), цезій (Cs) заміщує калій (K), барій (Ba) і стронцій (Sr) – кальцій (Ca), а кадмій (Cd) може витіснити цинк (Zn) [24; 42].

Фітотоксичність важких металів і рівень толерантності рослин до них залежать від комплексу чинників, серед яких вагоме значення має концентрація металу у ґрунтовому розчині. Деякі види рослин здатні акумулювати окремі важкі метали без прояву видимих симптомів токсичного впливу [8]. Проте механізми стійкості різних культур до підвищених концентрацій важких металів досліджені недостатньо. Зазвичай стійкість рослин до одного металу не поширюється на інші. Існують припущення, що ця здатність є генетично детермінованою, що відкриває перспективи для селекції нових сортів із підвищеною толерантністю до забруднення важкими металами [31; 34].

Фітотоксичність важких металів значною мірою визначається ґрунтовими факторами, зокрема рівнем pH , катіонною обмінною ємністю та вмістом органічної речовини. Підтримання pH на рівні 7,0 у ґрунтах із підвищеним вмістом важких металів сприяє зниженню їхньої токсичності для рослин. Водночас за pH 5,5 і нижче ці ж концентрації металів можуть

набувати летального впливу. Кислотність ґрунту впливає на рухомість металів та їхню доступність для поглинання кореневими системами рослин [25; 26; 28].

Органічна речовина ґрунту має диференційовану здатність до зв'язування різних металів [31; 36]. Толерантність сільськогосподарських культур до важких металів залежить від забезпеченості рослин елементами живлення, фази їхнього росту, глибини проникнення кореневої системи та тривалості вегетаційного періоду [29]. Застосування агротехнічних заходів, зокрема підживлення, вапнування та інших методів, може як знижувати, так і підсилювати токсичний вплив важких металів [16].

Зміна умов вирощування рослин, таких як рівень освітленості, температура та вологість, впливає на мобільність і трансформацію важких металів у ґрунтовому середовищі та рослинах, а також на їхню взаємодію з рослинами. Враховуючи складність цих процесів, точне визначення рівня фітотоксичності металів для рослин і ґрунтових мікроорганізмів є досить проблематичним. Це пояснює наявність відмінностей в оцінці фітотоксичності одного й того самого металу в дослідженнях різних науковців [7; 10; 12; 17; 26].

Відсутність рухомих форм багатьох ультрамікроелементів у ґрунті або субстраті не впливає на ріст і розвиток рослин, що свідчить про їхню біологічну незначущість для рослинного організму. Проте наявність у ґрунті сполук цих елементів може сприяти їх поглинанню та накопиченню у рослинних тканинах. Зокрема, рослини здатні акумулювати елементи другої групи періодичної системи Менделєєва, такі як цинк, кадмій і ртуть. Цинк є необхідним для рослин, оскільки його дефіцит призводить до порушення метаболічних процесів, уповільнення росту та припинення насіннеутворення. Натомість кадмій і ртуть є високотоксичними елементами, які потрапляють у рослини переважно внаслідок забруднення ґрунтів. Крім того, кадмій може виступати антагоністом цинку, знижуючи його засвоєння рослинами [8].

Зазвичай концентрація кадмію в рослинному матеріалі коливається в межах 0,2–0,8 мг/кг. Однак у деяких видах рослин його вміст може досягати 80 мг/кг і більше, що супроводжується зниженням урожайності на 25%.

1.2.2 Вплив важких металів на ріст, розвиток і продуктивність сільськогосподарських культур

Врожайність сільськогосподарських культур залежить не лише від концентрації важких металів у рослинних тканинах, але й від їхнього вмісту в ґрунті. Це дає надію на розробку лімітів вмісту важких металів у забрудненому ґрунті, що забезпечить отримання гігієнічно безпечної та економічно доступної продукції, подібно до агрохімічних стандартів [29].

У порівнянні з симптомами дефіциту, які є специфічними для кожного елемента, ознаки надлишку металів в рослинах мають більш універсальний характер. Згідно з схемою Бусслера, при поступовому зростанні концентрації іонів в середовищі можна спостерігати послідовність прояву ознак пригнічення рослинного організму: 1 – гальмування росту; 2 – хлороз листків; 3 – некрози верхівок та країв листків; 4 – відмирання коріння [8; 24].

Якщо рослини піддаються впливу високої концентрації хімічного елемента, що є типово для ситуацій, пов'язаних з діяльністю людини, зазначена послідовність змін може бути порушена: ранні стадії пригнічення можуть бути відсутніми, а замість цього з'являються ознаки серйозних порушень життєдіяльності. Надмірний вміст важких металів у середовищі призводить до зменшення висоти рослин, скорочення розмірів органів, зменшення біомаси, змін у структурі рослин і зниження врожайності [24; 35].

Чутливість рослин до екстремальних впливів є найбільш вираженою на ранніх стадіях розвитку, що зумовлено низькою сорбційною ємністю

протоплазми. Зі збільшенням віку рослини їхні листки набувають більшої толерантності до раптового надлишку важких металів у навколишньому середовищі [23; 29].

Вплив важких металів на ріст і розвиток сільськогосподарських культур досліджувався багатьма науковцями [8; 29; 29; 33]. Встановлено, що перевищення певної концентрації важких металів інгібує процес фотосинтезу та знижує інтенсивність транспірації. За значного рівня забруднення, зокрема свинцем (Pb), продуктивність фотосинтезу в різних сільськогосподарських культур може знижуватися до 10% від максимальної, а транспірація скорочуватися майже у 20 разів порівняно з контрольними показниками [8; 24].

Серед морфометричних і продуктивних показників рослин найменшою мірою від надлишку важких металів страждає висота рослин, тоді як найбільші негативні зміни спостерігаються в репродуктивних фазах, що проявляється у зниженні врожайності зерна. Зокрема, кадмій (Cd) у дослідях на бобових культурах не мав суттєвого впливу на вегетативний ріст і не перешкоджав інтенсивному цвітінню, проте значно інгібував процес формування і дозрівання плодів та насіння [29; 35].

За умов значного забруднення довкілля інтенсивність надходження важких металів до рослин досягає такого рівня, що їхній вміст зростає не лише у вегетативних органах, але й в органах запасання асимілятів. Це призводить до пригнічення рослин, що проявляється у вигляді хлорозу, некрозу та зниження продуктивності, що вказує на порушення функціонування метаболічних центрів і перебігу основних біохімічних процесів [8; 12; 24].

Дослідження свідчать, що за помірного забруднення ґрунтів урожайність сільськогосподарських культур знижується на 5–10% порівняно з незабрудненими ділянками. У разі середнього та високого рівня забруднення втрати врожаю можуть сягати 30–35% і більше [25; 26; 39].

З огляду на це контроль забруднення ґрунтів важкими металами є необхідним і має здійснюватися за такими показниками, як валовий вміст металів у ґрунті та рослинах, а також концентрація їхніх рухомих форм у ґрунті [23; 36]. У системі оцінки агроекологічного стану ґрунтів і рослин залежно від рівня вмісту важких металів – від оптимального до критичного – доцільно використовувати такі показники: кларки (валовий фоновий вміст); ГДК валового вмісту та ГДК рухомих форм важких металів в ґрунті; ГДК вмісту важких металів у рослинницькій продукції [29; 40].

1.2.3 Адаптаційна стійкість рослин до дії важких металів

Стійкість рослин до важких металів значною мірою залежить від проникності їх плазматичної мембрани, яка є селективним бар'єром на шляху надходження іонів металів у клітину [24]. Процес транспорту іонів через мембрану може відбуватись як пасивно (через дифузію), так і активно, завдяки низькій специфічності системи трансфераз і конкуренції за мембранні переносники та іонні канали [8]. При високих концентраціях важких металів у середовищі спостерігається перевага пасивного поглинання, яке здійснюється через адсорбцію та дифузію, порівняно з активними енергозалежними процесами [23; 29].

Важливу роль у нейтралізації токсичної дії іонів металів відіграють металотіонеїни. Відомо три класи цих білків: перші два – це низькомолекулярні розчинні цистеїнбагаті білки тварин, ціанобактерій та деяких грибів. У рослинах зв'язування важких металів здійснюється за допомогою білків третього класу – фітохелатинів, які схожі на металотіонеїни тварин, але їхня структура і склад ще недостатньо вивчені [12; 24]. Фітохелатини, зв'язуючи метали, утворюють комплекси, які активно транспортуються у вакуоллю, де під дією кислого вакуолярного соку ці комплекси дисоціюють на іони металу та відновлений фітохелатин [8].

Також відомо, що залізовмісні білки – феритини – мають здатність зв'язувати двовалентні іони металів, зокрема свинцю, як *in vitro*, так і *in vivo* [24]. Ймовірно, феритини виступають ініціаторами хелатування іонів металів, а синтез металотіонеїнів відбувається пізніше. Отже, основним місцем локалізації іонів свинцю в клітині є вакуоля, де вони осідають у вигляді солей або комплексів [12].

При високих концентраціях деяких металів, зокрема міді та цинку, можуть активуватися механізми їх виведення з клітини [30]. Однак для іонів свинцю цей механізм залишається практично не дослідженим. Незважаючи на це, в клітинах кореня нестійкого виду *Raphanus sativus L.* поблизу запасуючих органел були виявлені включення свинцю, оточені одношаровою мембраною [36].

1.3 Взаємодія важких металів у системі ґрунт–добриво–рослина

1.3.1 Важкі метали в системі ґрунт–добриво–рослина

До факторів, що сприяють забрудненню навколишнього середовища, зазвичай відносять хімізацію землеробства, особливо застосування мінеральних, вапнякових та органічних добрив [26]. Добрива давно вивчаються як джерела живлення для рослин та фактори збільшення врожайності, але їх вплив на вміст важких металів у ґрунті та рослинах почали досліджувати порівняно недавно, і ці дані часто суперечливі [29].

З одного боку, у складі добрив можуть бути присутні важкі метали, які здатні забруднювати ґрунт, рослини та ґрунтові води, а з іншого – добрива, змінюючи агрохімічні властивості ґрунту, можуть впливати на рухомість важких металів у ґрунті та їх надходження до рослин [24]. Тому при аналізі системи ґрунт–рослина–добриво необхідно враховувати потенційну роль добрив як можливих забруднювачів ґрунту [29].

Загальновідомо, що серед мінеральних добрив найбільша кількість важких металів міститься у фосфорних добривах, особливо за вмістом

стронцію (Sr) [17]. Простий та амонізований суперфосфат не містять небезпечних кількостей таких металів, як Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni. Проте фосфоритне борошно може містити до 137 мг/кг Cu, до 210 мг/кг Zn, до 180 мг/кг Cr і до 62 мг/кг Ni [5; 8]. Вітчизняна фосфатна сировина є найбільш «чистою» за вмістом кадмію (Cd) порівняно з її світовими аналогами [17].

Оскільки найбільшу небезпеку становлять рухомі форми важких металів, важливо слідкувати за їх змінами при тривалому застосуванні фосфорних добрив [7; 23]. Результати досліджень [4; 6; 28; 32] показують, що систематичне використання азотно-калійних добрив дещо підвищує вміст рухомих форм Mn, Cu, Pb, Cd у ґрунті.

Дія повного мінерального добрива виявляється значно слабше. Це явище пояснюється сильною підкислюючою дією азотно-калійних добрив, а також блокуючим ефектом фосфору та кальцію, що містяться в суперфосфаті та фосфоритному борошні, щодо рухомості важких металів [25]. Систематичне вапнування призвело до значного зниження рухомості важких металів у ґрунті. На провапнованому ґрунті вміст рухомих форм елементів зменшився: Fe – в 1,6 рази; Mn – в 1,9; Zn – в 2,4; Cu – в 1,4; Sr – в 1,2; Cd – в 3,2 рази [39].

Таким чином, застосування мінеральних добрив у науково обґрунтованих дозах не призводить до значних змін вмісту валових форм важких металів у ґрунті [37]. Однак на сьогоднішній день бракує достатньої кількості експериментальних даних, які б підтвердили забруднення рослинницької продукції цими елементами при систематичному внесенні мінеральних добрив і вапняного борошна [29]. При застосуванні вапновмісних відходів промисловості для хімічної меліорації ґрунтів необхідно прогнозувати ймовірне накопичення важких металів у ґрунті [3].

Важкі метали, потрапляючи з різних джерел, в кінцевому підсумку осідають на поверхні ґрунту, де їх хімічні та фізичні властивості можуть

значно впливати на їх токсичність [5; 9; 12; 22]. Це може як підсилювати їх токсичний ефект, так і сприяти переведенню металів у менш активну форму, що є безпечною для сільськогосподарських рослин і ґрунтової біоти [34].

Рослини, завдяки своїм захисним механізмам, можуть проявляти різну стійкість до забруднення на ґрунтах, що містять важкі метали. В результаті, існує достатньо експериментальних даних, які свідчать про те, що на ґрунтах із вмістом важких металів понад ГДК, завдяки механізмам захисту рослин від надлишкових іонів і здатності ґрунту переводити сполуки важких металів у малорухому форму, отримана продукція може мати вміст токсичних елементів, що не перевищує ГДК. Таким чином, система ґрунт-рослина-добриво є динамічною, і кожен з її компонентів може суттєво впливати на рівень важких металів [15; 26; 29].

Досліджень щодо впливу органічних добрив на детоксикацію надлишкової кількості важких металів небагато, як і конкретних матеріалів по детоксикаційному ефекту гною, торфу та компосту [37]. Ці органічні добрива є відносно безпечними з екологічної точки зору, однак їх застосування обмежено через небезпеку накопичення надлишкової кількості мінеральних форм азоту в ґрунті [18].

Література містить кілька даних про використання цеолітів для зниження токсичності важких металів. Позитивні результати отримано в дослідженнях у Польщі, Болгарії та Японії. Однак стійкий детоксикаційний ефект не завжди спостерігається [29].

1.3.2 Особливості акумуляції важких металів в овочевих культурах

У коренеплодах моркви вміст важких металів (крім заліза) зменшується від кінчика до основи. Для заліза характерний високий вміст в основі і рівномірний розподіл по решті частини коренеплоду. В

центральної частині коренеплоду спостерігається підвищена концентрація цинку і свинцю, в той час як у корі – підвищена кількість міді, марганцю, кадмію та заліза [24; 29].

У червоному буряку для нижньої частини коренеплоду характерний підвищений вміст всіх елементів, окрім міді. Найменший вміст міді та заліза виявляється у середній частині коренеплоду. В центральному циліндрі також спостерігається підвищена кількість цинку і свинцю, в той час як у корі зберігаються підвищені рівні міді, марганцю, кадмію та заліза.

Для картоплі мінімальний вміст кадмію, цинку та свинцю спостерігається в м'якоті бульб. Мідь розподілена рівномірно по всіх частинах бульби.

У плодах кабачків важкі метали зосереджені практично однаково по всій довжині, крім зони, яка прилягає до плодоніжки. В цій зоні (приблизно третя–четверта частина плоду) вміст важких металів у 1,5–3 рази вищий, ніж в інших частинах. Найбільша концентрація важких металів зафіксована у шкірці плоду та серцевині.

Для гарбуза характерний підвищений вміст важких металів у верхній частині, що прилягає до плодоніжки. Мінімальна їх кількість знаходиться у нижній частині плодів, при цьому вміст важких металів у нижній частині може бути в 1,5–4 рази меншим, ніж у верхній.

Капуста відрізняється від інших овочевих культур та картоплі підвищеним вмістом цинку та зниженим вмістом кальцію. Вміст усіх елементів у капусті зростає (приблизно в 3–5 разів) від зовнішніх листків до качана.

Найбільша кількість свинцю в репродуктивних органах зернових культур, таких як гречка і соняшник, зосереджена у зародку зернівки, плоду та насіння.

Розподіл свинцю в різних органах рослин може змінюватися в залежності від виду рослини, умов росту, типу ґрунту та рівня забруднення (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Розподіл свинцю в різних органах рослин, мг/кг сухої речовини [8]

Рослина	Орган	Вміст свинцю
Ячмінь (зернівка)	Оболонка	1,35
	Ендосперм	0,50
	Зародок	8,90
Пшениця (зернівка)	Оболонка	0,74
	Ендосперм	1,22
	Зародок	7,69
Овес (зернівка)	Оболонка	3,85
	Ендосперм	8,33
	Зародок	63,33
Гречка (зернівка)	Оболонка	0,94
	Ендосперм	1,28
	зародок	5,56

Ось типовий розподіл свинцю в різних органах рослин (мг/кг сухої речовини), орієнтуючись на загальні тенденції [8; 24; 33]:

1. Корені: 50–200 мг/кг сухої речовини. Корені часто акумулюють найбільшу кількість свинцю, оскільки вони першими вступають у контакт із забрудненим ґрунтом і поглинають метал з навколишнього середовища.

2. Стебло: 10–50 мг/кг сухої речовини. Вміст свинцю в стеблі може варіюватися, залежно від здатності рослини транспортувати свинець з коренів до інших органів.

3. Листя: 20–100 мг/кг сухої речовини. Листя також можуть акумулювати свинець, особливо при повітряному забрудненні, коли свинець осідає на поверхні листя.

4. Плоди та насіння: 5–30 мг/кг сухої речовини. Плоди та насіння часто містять менше свинцю, оскільки більша частина металу накопичується в коренях і стеблі, але в деяких випадках (особливо при високому рівні забруднення) свинець може також потрапляти в плоди.

Ці значення є орієнтовними та можуть значно варіюватися у залежності від екологічних умов і виду рослин.

У пшениці, гречки та вівса в ендоспермі міститься більше цього елемента, ніж в оболонці, в той час як у ячменю ситуація зворотна. Для зелених культур характерний вищий вміст свинцю в стеблах, а не в листках. У рослин салату спостерігається найвищий вміст свинцю в коренях, тоді як у петрушки і хрону – найменший. Серед зелених культур найбільшу кількість свинцю можна знайти у всіх частинах рослини у кропу, кваску та салаті.

Отже, знаючи, як важкі метали розподіляються по різних частинах рослин, можна оцінити їх небезпеку, виходячи з того, яку частину органу вони займають. Це дозволяє з'ясувати, яку частину рослини слід видаляти для зменшення ризику.

2 УМОВИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Планування робіт з визначення важких металів у ґрунтах, продукції рослинництва та кормах

Дослідження щодо вмісту важких металів у ґрунтах, сільськогосподарській продукції та кормах здійснюються проектно-технологічними центрами охорони родючості ґрунтів і якості продукції та їх філіями відповідно до програм, затверджених регіональними науково-методичними центрами та обласними агропромисловими об'єднаннями [1; 2].

Для забезпечення ефективного планування заходів з моніторингу та запобігання накопиченню важких металів та інших токсичних елементів у сільськогосподарських угіддях та продукції, що виробляється на них, необхідне наявне інформаційне забезпечення щодо потенційних джерел техногенного забруднення. Проектно-технологічні центри повинні володіти повними даними про розташування, характер виробничої діяльності та обсяги викидів підприємств-забруднювачів [4; 10].

Особливу увагу слід приділяти побічній продукції промисловості, зокрема вапняним та гіпсовмісним відходам, а також відходам хімічної, комунальної та переробної галузей, які використовуються в агровиробництві як органічні, мікро- або макродобрива. Відповідно, необхідно проводити детальний аналіз їх фізико-хімічних властивостей, вмісту токсичних елементів та потенційної екологічної небезпеки [3].

Планування робіт із вивчення рівня забруднення сільськогосподарських угідь і продукції рослинництва токсичними елементами здійснюється з урахуванням таких факторів:

- наявність зареєстрованих випадків забруднення ґрунтів, врожаю сільськогосподарських культур і кормів;
- зниження врожайності або погіршення якості продукції;

- зміни у фізіології рослин, що проявляються в порушенні росту й розвитку;
- виявлений негативний вплив на родючість ґрунтів.

Для реалізації зазначених цілей здійснюється збір і систематизація даних щодо обсягів та складу викидів промислових підприємств. Інформація надається на запит обласного агропромислового об'єднання безпосередньо від підприємств – джерел забруднення, а також з обласних і районних санітарно-епідеміологічних станцій [11].

Оцінка стану навколишнього природного середовища та впливу на нього техногенних викидів базується, зокрема, на матеріалах обласних (районних) і територіальних схем охорони природи, що зберігаються в обласних органах виконавчої влади та санітарно-епідеміологічних установах [1; 2].

Одним із ключових елементів комплексної оцінки є аналіз умов повітряного перенесення забруднювальних речовин. Для цього використовуються метеорологічні дані, зокрема тривалі спостереження за напрямками та швидкістю вітру, на основі яких будуються «рози вітрів» [28]. Додатково проводиться оцінка рівня забруднення атмосферного повітря у період вегетації сільськогосподарських культур, що дозволяє врахувати прямий вплив на їхній ріст і розвиток [32].

Особливої уваги заслуговують підприємства кольорової і чорної металургії, об'єкти енергетичного комплексу, гірничодобувна та хімічна промисловість, які є основними джерелами забруднення довкілля важкими металами та іншими небезпечними речовинами [21; 27].

2.2 Відбір проб при загальних і локальних забрудненнях

Відбір проб ґрунту та рослин здійснюється в зонах впливу промислових, сільськогосподарських, господарсько-побутових і транспортних джерел забруднення в процесі контролю санітарно-

гігієнічного стану сільськогосподарських угідь та рослинницької продукції [23; 40].

До апаратури, матеріалів та реагентів, що використовуються при відборі проб, належать: лопати за ДЕСТ 19596-74; ножі з поліетилену та полістиролу; ступки і товкачі порцелянові за ДЕСТ 9147-80; банки скляні широкогорлі з притертими корками місткістю 500, 800, 1000 см³; банки або ящики з харчового поліетилену, полістиролу; шпателі металічні за ДЕСТ 19126-79; шпателі пластмасові за ДЕСТ 19126-79; папір обгортковий за ДЕСТ 32273-75; плівка медична; калька за ДЕСТ 892-70; торбинки полотняні; пакети або плівка поліетиленова; коробки картонні; сушильна шафа, що забезпечує підтримання заданого температурного режиму 40-150° з похибкою $\pm 5^{\circ}\text{C}$; вода дистильована за ДЕСТ 6709-72.

Інструменти, що використовуються при відборі проб, повинні бути ретельно очищені від іржі. Не рекомендується використовувати оцинковані відра, мідні вироби, емальовані ємності або пофарбовані інструменти, які можуть містити важкі метали.

Відбір проб ґрунту.

Одним з критичних етапів у проведенні екотоксикологічного аналізу є правильна організація відбору та зберігання ґрунтових проб. З метою уникнення вторинного забруднення матеріалів, особливу увагу слід приділити вибору пакувальних матеріалів. Сухі проби рекомендується поміщати у мішечки з вибіленої бавовняної тканини, а вологі – у поліетиленові пакети з подальшим висушуванням у добре вентильованому приміщенні одразу після доставки з поля [23; 40].

Відбір проб проводиться відповідно до сучасних нормативних документів: ISO 10381-1:2002, ISO 18400-102:2017, а також чинних національних стандартів (ДСТУ ISO 11464:2001, ДСТУ ISO 10390:2007). Методика враховує як загальне, так і локальне забруднення, відповідно до просторової структури джерел забруднення.

Для сільськогосподарських угідь точкові проби відбираються з орного шару (0–25 см), при необхідності – за генетичними горизонтами. У садах відбір здійснюється на відстані близько 1 м від стовбура дерева, у міжряддях та під кроною. У зонах локального техногенного впливу застосовується сіткова або радіальна система, зокрема, концентричні кола навколо джерела забруднення з урахуванням панівного вітрового напрямку (розою вітрів).

Незалежно від напрямку вітрового режиму, відбір ґрунтових зразків з орного та підорного горизонтів здійснюється за чотирма румбами у таких контрольних точках:

- 1). на сільськогосподарських угіддях, що розташовані на відстані 0,5–1,5 км від джерел забруднення;
- 2). на відстані 2–3 км від джерела забруднення;
- 3). на відстані 5–6 км від джерела забруднення.

У випадку забруднення великих територій додатковий відбір зразків ґрунту проводиться на відстані 5–30 км від джерела викиду вздовж осі поширення забруднювальних речовин, протилежної до «рози вітрів» (відповідно до домінуючого напрямку переносу викидів). У цьому випадку зразки відбираються на відстанях 10, 20 та 30 км від джерела забруднення.

Проби слід відбирати на відстані не менше 150–200 м від автомагістралей і 50 м від польових доріг. Об'єднана проба формується з 5 або більше точкових, розташованих по діагоналі або у формі «конверта», з подальшим перемішуванням, подрібненням і квартуванням. Остаточна маса аналітичної проби – близько 1 кг.

На кожен пробу оформлюється паспорт ділянки, що супроводжує зразок у лабораторії. Обов'язково фіксуються такі дані: координати та опис ділянки, тип ґрунту, цільове призначення, характер можливого забруднення, дата відбору. Проби маркуються і зберігаються у відповідних контейнерах до проведення аналізу.

Відбір проб рослин.

Відбір проб рослин проводиться на тих самих ділянках, що і для проб ґрунту. Для отримання об'єднаної проби рослин масою 0,5–1 кг натуральної вологості відбирають не менше 8–10 точкових проб. Наземну частину трав'яного покриву зрізають гострим ножом або ножицями, уникаючи забруднення ґрунтом, і складають у поліетиленову плівку або крафт-папір, додаючи бірку. Якщо нижня частина рослини забруднена ґрунтом, рослину необхідно зрізати на 3–5 см вище поверхні ґрунту. Об'єднану пробу складають з точкових проб, взятих з надземної частини рослин або окремо – стебел, листків, плодів, зерна, коренеплодів чи бульбоплодів [23; 40].

Відбір проб зерна.

Відбір проб зерна з автомобілів проводиться механічним пробовідбірником або вручну щупом, відповідно до ДЕСТ 13586.3–83. Для автомобілів з довжиною кузова до 3,5 м точкові проби відбирають у 4-х точках за схемою А; для кузовів довжиною від 3,5 м до 4,5 м – у 6-ти точках за схемою Б; для кузовів довжиною від 4,5 м і більше – в 8-ми точках за схемою В. У всіх випадках точкові проби відбирають на відстані від 0,5 до 1 м від переднього і заднього бортів, а також на відстані 0,5 м від бокових бортів [23; 40].

Схема А

х х

х х

Схема Б

х х х

х х х

Схема В

х х х х

х х х х

Відбір проб зерна є обов'язковим етапом моніторингу його якісних характеристик і безпечності, що забезпечує репрезентативність зразків для подальших лабораторних досліджень. Правильна організація процедури є критично важливою для достовірності аналітичних результатів.

Для насипного зерна застосовують механічні пробовідбірники, які дають змогу отримувати точкові проби по всій глибині насипу. За умови ручного відбору використовують щуп, який повинен досягати дна шару

зерна, охоплюючи верхню, середню та нижню зони. При відборі з автотранспортних засобів (кузовів, причепів) проби здійснюють окремо з кожної секції.

Залежно від схеми відбору передбачено наступні мінімальні маси зразків: схема А – не менше 1 кг, схема Б – не менше 1,5 кг, схема В – не менше 2 кг. У випадках, коли маса відібраних проб перевищує встановлені значення, додатковий відбір здійснюють із середнього шару насипу у тих самих точках.

У процесі завантаження або розвантаження зерна проби відбирають у місцях перепаду потоку продукції за допомогою механічного пробовідбірника або ковша. Відібрання точкових проб здійснюється через рівні інтервали часу протягом усього процесу транспортування партії. Періодичність відбору залежить від маси партії, швидкості потоку зерна та рівня його засміченості.

Проби з мішків відбирають за допомогою мішкового щупа, який вводять у три різні доступні зони, повертають на 180° і витягують. Отвір у мішку закривають хрестоподібними рухами щупа. Усі точкові проби зсипають у чисту герметичну тару. У разі механізованого відбору об'єднання проб здійснюється автоматично. Загальна маса об'єднаної проби має становити не менше 2 кг.

До кожної проби обов'язково додається бірка з наступними даними: назва господарства, район, область; культура; номер транспортного засобу або складу; дата та маса партії; маса проби; підпис відповідальної особи.

При надходженні однорідних партій зерна з одного господарства протягом доби формується середньодобова проба з розрахунку 50 г на 1 т зерна. Для цього з кожної об'єднаної проби виділяють відповідну кількість матеріалу, який об'єднують у чистій маркованій ємності (назва господарства, номер бригади, культура, сорт, дата). Загальна маса точкових проб з транспортного засобу має становити приблизно 2 кг. Якщо ця маса перевищує рекомендовану, для отримання середньої проби

використовують автоматичний розподілювач або ручний метод квартування.

Відбір проб коренеплодів, бульбоплодів, картоплі.

Проби коренеплодів і бульбоплодів відбираються з буртів, насипів, куп, автомашин, причепів, барж, сховищ тощо. Проби повинні бути відібрані від однієї партії. Однорідна партія корму – це будь-яка кількість одного сорто типу, заготовленого з одного поля, що зберігається в однакових умовах.

Точкові проби відбираються по діагоналі бокової поверхні бурта, насипу, вороху або середньої лінії кузова автомашини, причепа, вагона, баржі і т.д. з рівними інтервалами на глибину 20–30 см. Бульбоплоди та коренеплоди беруть у трьох місцях підряд. Кожна точкова проба повинна важити близько 1 кг. Точкові проби поміщають на брезент, з'єднують і утворюють об'єднану пробу.

З об'єднаної проби для аналізу виділяється середня проба масою близько 1 кг. Для цього об'єднану пробу сортують за розміром на три групи: крупні, середні та дрібні. Від кожної групи відбирається 20% бульбо- або коренеплодів, які потім об'єднуються, пакуються та відправляються в лабораторію для подальшого аналізу.

Відбір проб трави і зеленої маси сільськогосподарських культур.

Відбір проб трави та зеленої маси сільськогосподарських культур здійснюється відповідно до ДЕСТ 27262-87. Траву з пасовищ або сінокосних угідь відбирають на 8 – 10 облікових ділянках, розміром 1 або 2 м², розташовуючи їх по діагоналі ділянки. Травостій скошують (зрізають) на висоті 3-5 см від поверхні ґрунту [23; 40].

З зеленої маси, привезеної на ферми для безпосереднього згодовування тваринам або для приготування силосу, сінажу, штучно висушених кормів, точкові проби відбираються вручну з не менше ніж 10 різних місць, кожна порція складає 400–500 г.

Всі точкові проби збираються на брезент, перемішуються та рівномірно розстеляються, утворюючи об'єднану пробу. З цієї об'єднаної проби для аналізу відбирається середня проба, маса якої повинна становити 1,5–2 кг. Для цього з 10 різних місць беруть порції по 150–200 г.

Відбір проб грубих кормів (сіно, солома).

Відбір проб грубих кормів (сіно, солома) здійснюється відповідно до ДЕСТ 27262–87. Точкові проби з партії сіна або соломи, що зберігаються в скирдах або копицях, відбираються по периметру скирди чи копиці на рівних відстанях один від одного. Проби беруть на висоті 1,0–1,5 м від поверхні землі з усіх доступних сторін на глибину не менше 0,5 м.

З точкових проб складається об'єднана проба масою 2 кг. Для цього точкові проби розкладаються тонким шаром (3–4 см) на брезенті або плівці і обережно перемішуються, уникаючи ламання рослин та утворення потерті. З об'єднаної проби сіна відбирається середня проба для аналізу. Для цього з не менше ніж 10 різних місць по всій площі і товщині шару відбираються жмути сіна масою 60–120 г.

Середню пробу, масою близько 1 кг, пакують у щільний папір або паперовий чи поліетиленовий пакет, додаючи бірку з відповідною інформацією.

Відбір проб іншої продукції рослинництва.

Методи відбору проб для всіх видів круп, бобових, насіння та інших подібних продуктів аналогічні методам відбору проб для зерна. Яблука, помідори, баклажани та подібні продукти відбираються згідно з методами відбору проб для коренеплодів. Для невеликих партій продуктів, таких як ягоди або зелені культури, точкові проби беруться в 4 – 5 місцях.

Об'єднана проба повинна мати масу або об'єм, що в 3 рази більший, ніж необхідний для підготовки до аналізу.

2.3 Атомно-абсорбційний аналіз для визначення концентрації важких металів у зразках рослин

Визначення важких металів у рослинних зразках проводиться шляхом аналізу їх зольних розчинів на атомно-абсорбційному спектрометрі. Для цього використовуються аналітичні лінії: 213,8 нм для цинку, 324,7 нм для міді, 217,0 нм для свинцю та 228,8 нм для кадмію. Атомізація елементів здійснюється за допомогою повітряно-ацетиленового полум'я [13; 14; 15; 16].

Апаратура, матеріали, реактиви:

- атомно-абсорбційний спектрофотометр типу С-115 ІМ, ААС-3 та ін.;
- лампи з порожнистим катодом для виявлення міді, цинку, кадмію, свинцю;
- ацетилен технічний за ДЕСТ 5457–75;
- електроплитка з регулятором нагріву з закритою спіраллю типу ЕПШ–1–0,8/220 за ДЕСТ 14919–83;
- кварцеві чашки або тиглі місткістю 50, 100, 250 см³ за ДЕСТ 19908–80;
- скельця годинникові;
- палички скляні оплавлені;
- колби мірні 2-го класу точності з пришліфованими корками місткістю 50 см³, 100 см³, 1000 см³ за ДЕСТ 1770–74;
- воронки скляні типу В діаметром 56 мм за ДЕСТ 25336–82;
- дозатор для відбору агресивних рідин місткістю 10 см³ і 50 см³ з похибкою не більше 2% або бюретки 2-го класу точності місткістю 5 см³, 10 см³, 25 см³ за ДЕСТ 20292-74;
- водяна баня;
- ваги лабораторні 2-го класу точності за ДЕСТ 24104–80;
- фільтри «біла стрічка» діаметром 7 см за ТУ 6–09–1678–77;

- кислота азотна за ДЕСТ 4461–77 х.ч.;
- вода бідистильована за ДЕСТ 6709-72.

Приготування до проведення аналізу:

Готуємо розчин азотної кислоти: концентровану азотну кислоту щільністю 1,2 г/см³ доливаємо до бідистильованої води у співвідношенні 1:1. Основний розчин цинку з масовою концентрацією 1000 мг/дм³ (1 мг/см³) готується відповідно до стандартної методики [23; 40]. Далі готуємо робочий розчин цинку з концентрацією 100 мг/дм³ (100 мкг/см³), а також розчини порівняння для цинку. Для міді готуємо основний стандартний розчин з концентрацією 1000 мг/дм³, робочий розчин з концентрацією 100 мг/дм³ (100 мкг/см³) і розчини порівняння міді.

Для кадмію основний розчин має концентрацію 1000 мг/дм³, робочий розчин (I) – 100 мг/дм³ (100 мкг/см³), а робочий розчин (II) – 10 мг/дм³ (10 мкг/см³), разом з розчинами порівняння кадмію. Основний розчин свинцю має концентрацію 1000 мг/дм³, а робочий розчин свинцю – 1000 мг/дм³, разом з розчинами порівняння свинцю.

Підготовка та мінералізація рослинних проб для аналізу вмісту важких металів

Визначення вмісту важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd) у рослинних кормах (сіно, силос, солома, комбікорми тощо) передбачає поетапну підготовку зразків. Об'єднані проби подрібнюють до фракцій 1–3 см (для сіна, зелених кормів) або до 0,8 см (для коренеплодів), після чого методом квартування виділяють середню пробу масою щонайменше 100 г у повітряно-сухому стані. Сушіння проводять при температурі 60–65 °С до постійної маси, далі зразки подрібнюють до фракцій, що проходять через сито з діаметром отворів 2 мм, і ретельно гомогенізують [23].

Мінералізація здійснюється методом сухого озолення згідно з вимогами ДСТУ 26657–85. У прожарені кварцові тиглі поміщають 10–20 г висушеної проби та поступово нагрівають у муфельній печі до температури 525 ± 25 °С. Озолення проводять до повного згоряння

органіки та утворення світлої золи; за наявності вуглецевих залишків застосовують обробку H_2O_2 або HNO_3 з повторним прожарюванням. [23].

Подальше визначення вмісту важких металів передбачає кислотну екстракцію: золу обробляють розбавленою азотною кислотою (1:1), фільтрують у мірну колбу об'ємом 50 см³, доводять до мітки, витримують до відстоювання. Отриманий розчин використовують для атомно-абсорбційного або спектрофотометричного аналізу. Для контролю достовірності результатів паралельно проводять контрольний дослід, що не включає рослинну пробу [40].

Виявлення важких металів в розчинах золи на атомно-абсорбційному спектрометрі.

Підготовка приладу до роботи та проведення вимірювань на атомно-абсорбційному спектрометрі [15]. Вміст металів у досліджуваних рослинних пробах обчислювався за відповідною формулою:

$$x = \frac{V \cdot (A - A_0)}{m} \cdot K,$$

де x – масова концентрація металу, що виявляється в рослинній пробі, мг/г;

V – об'єм досліджуваного розчину золи, см³;

A_1 – концентрація металу в розчині золи, мг/дм³ (визначена за градуванням графіком);

A_0 – концентрація металу в пустій пробі, мг/дм³ (за градуванням графіком);

m – маса повітряно-сухої проби рослин, г;

K – коефіцієнт, що враховує зменшення маси наважки рослинної проби. При використанні вказаної в даних методичних рекомендаціях маси наважки $K=1$, при зменшенні наважки в 2 рази $K=2$ і т. д.

Аналізи проводяться з двома паралельними, середнє арифметичне двох паралельних – результат визначення однієї проби. Результати вираховувалися до другого десяткового знака. Допустимі розбіжності між

результатами двох паралельних визначень при достовірній ймовірності $P=0,95$ не повинні перевищувати 33%.

Коефіцієнти варіації результатів паралельних визначень складають, %:

28 – при масовій частці елемента 2 млн.⁻¹;

20 – при масовій частці елемента від 2 до 10 млн.⁻¹;

15 – при масовій частці елемента від 10 до 25 млн.⁻¹;

10 – при масовій частці елемента від 25 до 100⁻¹;

5 – при масовій частці елемента вище 100 млн.⁻¹.

2.4 Метод мінералізації харчових продуктів

Визначення вмісту важких металів (Zn, Cu, Pb, Cd) у харчових продуктах, зокрема крупах, плодах, овочах та продуктах їх переробки, здійснювалось методом сухого озолення відповідно до вимог ДЕСТ 26929–86 [23; 40].

Проби з вологістю менше 20% попередньо обвуглювали на електроплиті до припинення виділення диму, після чого поміщали в електропіч при температурі ~250 °С. Проби з вологістю в межах 20–80% спочатку висушували в сушильній шафі з поступовим підвищенням температури до 150 °С і витримували протягом трьох годин до початку обвуглювання. Далі їх обробляли на електроплиті до повного припинення димоутворення і переводили в електропіч при температурі ~250 °С.

Для продуктів з високим вмістом цукрів (>20%) температура обвуглювання становила ~150 °С, аби уникнути карамелізації та втрат матеріалу. Рідкі проби з вологістю понад 80% попередньо впарювали до сухого залишку на електроплиті, обвуглювали, а далі проводили озолення при ~150 °С у муфельній печі.

Таблиця 2.1 – Маса наважки, відібраної для виявлення важких металів

Найменування продукції	Маса наважки, г			
	Pb	Cd	Zn	Cu
Плоди і овочі	25–30	25–30	10–25	10–25
Продукти їх переробки	25–30	25–30	10–25	10–25
Зерно і продукти його переробки	10–25	10–25	2–10	2–10

Мінералізацію проб проводили поступово, підвищуючи температуру електропечі на 50°C кожні 30 хвилин, досягнувши температури 450°C. Після цього мінералізацію продовжували при цій температурі до отримання сирої золи. Чашки з золою виймали з електроплити, охолоджували до кімнатної температури та змочували сиру золу 0,5–1,0 см³ розчину азотної кислоти. Потім кислоту випарювали на електроплиті з легким нагріванням і знову поміщали чашки з пробою в електропіч при температурі 250°C, поступово підвищуючи температуру до 450°C і витримуючи ще 1 годину. Мінералізація вважається завершеною, коли зола стає білого або злегка забарвленого кольору без обвуглених частинок. Якщо залишаються частинки, процес обробки золи повторюють розчином азотної кислоти або водою.

2.5 Виявлення вмісту важких металів у пробах ґрунту

Виявлення вмісту важких металів здійснюється методом атомно-абсорбційної спектрометрії із полуменевою та безполуменевою атомізацією [13; 14; 15; 16]. Для ряду елементів, таких як мідь, цинк, ртуть, свинець тощо, розроблені гранично допустимі концентрації (ГДК).

При контролі вмісту важких металів у ґрунтах можна порівнювати рівень забруднення з природним фоном. Зазвичай, при необхідності моніторингу техногенного забруднення ґрунтів важкими металами,

визначається валовий вміст металу. Однак валовий вміст не завжди точно відображає ступінь небезпеки забруднення, оскільки ґрунт здатен зв'язувати сполуки металів, перетворюючи їх у недоступну для рослин форму. Тому виявлення рухомих форм металів доцільно проводити у разі високого валового вмісту металів у ґрунті або коли необхідно оцінити міграцію металів-забруднювачів з ґрунту в рослини.

Рухомі форми металів екстрагуються різними екстрагентами залежно від типу ґрунтів та властивостей металу. Як екстрагенти зазвичай використовують кислоти, солі, буферні розчини та бідистильовану воду.

У нашій роботі для екстракції були використані 1 М HNO_3 або 1 М HCl , а також ацетатно-амонійний буферний розчин з рН 4,8. Процес екстракції проводиться з окремих наважок ґрунтів із двократним повторенням.

Приготування до проведення аналізу.

Приготування розчинів повинно проводитись у витяжній шафі для забезпечення безпеки. Для приготування 1 л розчину HCl , 82,0 cm^3 соляної кислоти щільністю 1,19 г/см^3 додаються до бідистильованої води, після чого об'єм доводиться до 1000 cm^3 . Молярність готової кислоти перевіряється титруванням розчину їдкого натру в присутності фенолфталеїну. Допустима молярність кислоти для аналізу повинна знаходитися в межах від 0,99 до 1,0 моль/ дм^3 .

Для приготування 1 дм^3 буферного розчину потрібно змішати 108 cm^3 98%-ної оцтової кислоти (CH_3COOH) і 75 cm^3 25%-го розчину аміаку (NH_4OH). Для точного визначення масових часток оцтової кислоти та аміаку вимірюють їх щільність за допомогою ареометра, після чого за допомогою таблиць довідників знаходять масові частки цих речовин у вагових відсотках. Якщо значення масових часток відрізняються від стандартних, об'єми необхідних реактивів розраховуються за формулою.

$$V_2 = V_3 \frac{c \cdot d}{c \cdot d},$$

де V_2 – досліджуваний об'єм реактиву, см^3 ;

V_1 – необхідний об'єм реактиву, см^3 ;

c_1 – необхідна масова частка речовини, ваг., %;

c_2 – знайдена масова частка речовини, ваг., %;

d_1 – щільність заданої масової частки речовини, г/см^3 ;

d_2 – щільність, що відповідає знайденій масовій частці речовини, г/см^3 ;

Знайдені об'єми оцтової кислоти та аміаку додаються до 500–600 см^3 бідистильованої води, після чого об'єм доводиться до мітки. Розчини використовуються безпосередньо в день приготування.

Для приготування групового стандартного розчину свинцю, кадмію, міді та цинку в присутності нікелю, кобальту і марганцю використовують Державний стандартний розчин солей (ДСОРМ-7), який міститься в запаяній ампулі об'ємом 6 см^3 . Масова концентрація елементів (мг/см^3), що входять до складу ДСОРМ-7, зазначена в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Масова концентрація елементів (мг/см^3)

Індекс зразку	Zn	Pb	Ni	Cu	Co	Cd	Mn
ДСОРМ-7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,200	1,00

Відкриваємо ампулу ДСОРМ–7, виливаємо вміст у сухий хімічний стакан. Відбираємо аліквоту об'ємом 5 см^3 і поміщаємо її в мірну колбу об'ємом 500 см^3 , після чого доводимо об'єм до мітки розчином азотної кислоти 1 моль/ дм^3 і старанно перемішуємо.

Масова концентрація елементів у груповому стандартному розчині складає: для Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Cu – 10 мг/дм^3 ; для Cd – 2 мг/дм^3 .

У шість мірних колб об'ємом 100 см^3 поміщають зазначені в таблиці об'єми групового розчину з масовою концентрацією Pb, Zn, Cu – 10 мг/дм^3 , Cd – 2 мг/дм^3 , доводять до мітки азотною кислотою (0,5 моль/ дм^3) і перемішують.

Таблиця 2.3 – Шкала групових робочих стандартних розчинів, виготовлених на основі ДСОМ-7

№ групового розчину	Об'єм групового стандартного розчину (см ³)	Масова концентрація металів в груповому розчині, мг/дм ³			
		Pb	Cd	Zn	Cu
1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	0
2	1	0,1	0,02	0,1	0,1
3	2	0,2	0,04	0,2	0,2
4	3	0,3	–	0,3	0,3
1	2	3	4	5	6
5	5	0,5	0,1	0,5	0,5
6	10	10	2,0	10	10

Державний стандартний зразок розчину металів призначений для калібрування аналітичних приладів та контролю точності результатів аналізу на атестовані елементи за допомогою атомно-абсорбційної спектрометрії, спектрометричних методів та інших аналітичних методів.

Приготування проб ґрунту до аналізу.

Перед проведенням аналізів ґрунт ретельно перемішують на рівній поверхні та розподіляють шаром не більше 1 см, після чого здійснюється відбір проб не менше ніж з п'яти точок. Для перерахунку результатів на абсолютно суху масу визначається вологість повітряно-сухої проби шляхом висушування у сушильній шафі при температурі 105 °С. Сушіння проводиться до досягнення постійної маси з точністю зважування не більше $\pm 0,1$ г.

Висушування здійснюється у кілька етапів: піщані ґрунти – протягом 3–4 годин, інші типи ґрунтів – 5–7 годин. Після кожного етапу зразки охолоджують в ексікаторі над хлористим калієм та повторно зважують. Кінцева маса фіксується при різниці між зважуваннями не більше 0,2 г. У разі виявлення приросту маси через окислення органічної речовини для розрахунків береться мінімальне значення.

Дослідження проводилось відповідно до методичних вказівок. Була закладена мікропольова експериментальна установка на опідзолених ґрунтах, що знаходяться на відстані 6 км від м. Львова (дослідне господарство «Оброшино»). Агрохімічні показники орного шару ґрунту: вміст гумусу – 5,8%, рНКСІ – 5,5, рухомий фосфор – 196 мг/кг, обмінний калій – 134 мг/кг, обмінні кальцій та магній – 18,9 та 5,7 мг·екв/100 г відповідно.

Дослід здійснювався у чотирьох повтореннях за допомогою целофанових мішечків пакетів розмірами 40×40×30 см, з площею поверхні 0,16 м², відповідно до визначеної схеми.

1. контроль абсолютний (без добрив, меліорантів і важких металів);
2. N₃₀ P₃₀ K₃₀ – фон;
3. фон + важкі метали (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni);
4. фон + важкі метали + вапно;
5. фон + важкі метали + гній;
6. фон + важкі метали + вапно + гній;
7. N₆₀ P₅₀ K₆₀ + важкі метали.

Штучне забруднення ґрунту було створено шляхом насичення його солями відповідних металів. Рівень забруднення для Cu становив 150 мг/кг, для Pb – 100 мг/кг, для Cd – 5 мг/кг, для Ni – 100 мг/кг, в розрахунку на чистий метал. Фонове мінеральне добриво та важкі метали вносили в ґрунт окремо для кожного виду, ретельно перемішуючи з ґрунтом. Вапно та гній вносили з розрахунку 6 і 20 т/га відповідно.

Ємкості були розташовані на підорному шарі ґрунту на глибину 25 см. Нижні 5 см заповнювались підґрунтовим шаром ділянки, наступні 20 см – досліджуваним ґрунтом. Верхні краї ємностей виступали над поверхнею ґрунту на 5 см. Під час заповнення ємностей ґрунтом, він ущільнювався трамбуванням для запобігання осіданню під час вегетації рослин.

Садіння картоплі сорту «Віра» було здійснено в першій половині травня. Урожай бульб картоплі збирали та зважували з кожної ємності окремо, а потім перераховували в центнери з га. Вміст важких металів в ґрунті визначався до початку дослідів та після збору урожаю, а в рослинах – після збору, за допомогою методу атомно-абсорбційної спектрометрії на приладі «Спектр-5».

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для виявлення важких металів у ґрунтах та рослинницькій продукції на базі Львівської філії держустанови «Держґрунтохорона» було проведено дослідження в кількох районах Львівської області. Зокрема, досліджували овочеву продукцію агрофірми «Провесінь» та приватних підприємств Львівщини, травостій пасовищ і ґрунти в с. Тетевчиці Шептицького району (умовно чиста зона), а також овочеву продукцію приватних господарств Яворівського району (зона розробки родовища сірки).

З метою дослідження можливості забруднення агроландшафтів важкими металами внаслідок техногенезу, були вивчені природні відвали шахт у м. Шептицький, зразки ґрунтів із зон техногенезу, а також було досліджено вплив добрив на забруднення важкими металами сільськогосподарської продукції. Дослідження проводились протягом 2022–2024 років.

3.1 Вміст важких металів у ґрунтах Шептицького гірничо-промислового району

Оцінка ступеня забруднення ґрунтів базується на матеріалах з геохімії ґрунтів, отриманих в результаті польового обстеження території Червоноградського гірничо-промислового району, а також випробувань і лабораторних аналізів природних і техногенних ґрунтів. Доповнюється вона літературними даними за попередні роки. Ступінь забруднення ґрунтів токсичними компонентами аналізувався для 17 елементів, які були класифіковані на три групи небезпечності: I – As, Pb, Zn, Cd, Hg, Be, P; II – Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr; III – Mn, V, Ba, Sr.

Згідно з результатами аналізу, найбільша площа аномалій була виявлена для елементів Co, As, Pb, Be, які належать до I-го та II-го класів

небезпечності. Їх площа аномалій становить 115, 102, 72 і 63 км² відповідно, де вміст цих елементів перевищує ГДК або два регіональних фони. Середній вміст As в ґрунтах на досліджуваній території становить 5,7 мг/кг, що перевищує ГДК (2 мг/кг). Для Co середній вміст елементу дорівнює ГДК (5 мг/кг). Вміст Pb в ґрунтах становить 21,5 мг/кг, що наближається до ГДК (30 мг/кг).

Елемент Co виявляє аномалії валового вмісту, але ці аномалії мають найменшу площу (0,05 км²). Sb не має аномалій в ґрунтах, тоді як елементи V, Hg і Cu формують невеликі аномалії, з площею 0,1; 1; 2 км² відповідно. Середній валовий вміст Pb, Zn, Be, Mo в ґрунтах перевищує їх фонові значення, тоді як для Cr, Mn, Ni, Pb площа аномалій значно більша (124; 97; 64 і 58 км² відповідно).

Середній вміст рухомих форм Cu в ґрунтах на досліджуваній території (3,2 мг/кг) перевищує ГДК (3,0 мг/кг), в той час як для Mn, Ni і Pb вміст наближається до ГДК. Аномалії валових і рухомих форм більшості хімічних елементів виявляються переважно в радіусі 3 км від техногенних об'єктів, таких як терикони шахт, відвали порід ЦЗФ, хвостосховища ЦЗФ та ставки-накопичувачі шахтових вод. За межами цього радіусу спостерігаються аномалії валових форм для As, Pb, Zn, P, Co, Cr, Mn, Ba, а для рухомих форм – As, Pb, Zn, Ni, Cu, Mn.

Аномалії валових форм Pb також спостерігаються в безпосередній близькості до автомобільних доріг на відстані до 20 м. Території, прилеглі до водозаборів Соснівського, Межирічанського, Бендюзького та Борятинського, виявляються забрудненими валовими формами As, Pb, Zn, Hg, Be, Co, Mo тощо. Для віддалених водозаборів Правдинського, Жвирківського та Сокальського, що знаходяться на значній відстані від гірничо-промислових об'єктів, також виявляються аномалії валових форм As, Pb, Co, Cr, Mn, Ba та рухомих – As, Pb, Cu, Ni, Mn.

Забруднення ґрунтів у районах, віддалених від шахтних водозаборів, пов'язане з діяльністю колишнього Сокальського хімічного заводу. Це

підтверджується аналізом ґрунту з кар'єра-звалища заводу, розташованого між селами Савчин і Бояничі, де вміст рухомих форм As, Zn, Cu та Mn перевищує ГДК у декілька разів.

Безпосередньо біля териконів шахт спостерігаються максимальні валові концентрації Co, Ni, Mo, V, Ba, Pb. Максимальні валові концентрації As, Zn, Cd, Hg, P, Sb поширені на відстані 1–3 км від териконів. Серед рухомих форм хімічних елементів найближче до териконів зафіксовані максимальні аномальні концентрації Pb, Zn, Cr (50–300 м); найвіддаленіші від них максимальні значення Ni і Mn (до 5 км); максимальні концентрації рухомих форм Zn, Co, Cu знаходяться на відстані 1–3 км. Максимальні валові концентрації Ag, Pb, Zn, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, V перевищують їх ГДК в 7; 7,7; 10; 2; 10; 3,5; 3,2; 3,3; 2 рази відповідно.

Коефіцієнт транслокації рухомих форм токсичних елементів з породи в ґрунт найвищий для Pb (1,8), Ni (1,5), Mn (1,3). Решта елементів, які аналізувалися (Zn, Cu, Cr) мають коефіцієнт транслокації, що наближається до 1.

На досліджуваній території нами виділено екологічно небезпечні ділянки, на яких сумарне забруднення ґрунтів хімічними елементами (Pb, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Cu, Zn, Co) від 4 до 10 разів перевищує ГДК і ті, де воно перевищує ГДК від 10 до 20 разів. За площею ці ділянки разом займають 68 км² і приурочені до району з максимальним техногенним навантаженням. Це межиріччя Західного Бугу та Солокії, Західного Бугу та Рати, де розташовані 8 шахт з териконами, Центральна збагачувальна фабрика (ЦЗФ), відвал ЦЗФ, хвостосховища, ставки-накопичувачі шахтних вод, залізниці, автомобільні дороги, густонаселена санітарна зона (м. Шептицький, м. Соснівка, с. Межиріччя, с. Бендюги, с. Гірник, с. Селець, с. Городище) з численними присадибними та дачними ділянками, тобто відносне техногенне перевантаження цієї площі в 5 разів вище, ніж решта по Червоноградському гірничо-промисловому району.

Спеціальні маршрутні обстеження досліджуваної території показали, що на ділянках із забрудненням ґрунтів у межах $Z=4-10$ природний ґрунт містить до 50% домішок порід териконів та відвалів ЦЗФ. На ділянках з забрудненням у межах $Z=10-20$ вміст вуглевмісних порід у природному ґрунті перевищує 50%, в окремих місцях досягаючи майже 100%.

Найбільш забруднені рухомими формами важких металів, зокрема As, Hg, Sr, виявлені у хвостах флотації, з вмістом 1,98 мг/кг, 0,35 мг/кг та 4,0 мг/кг відповідно. Поблизу ставків-накопичувачів шахтних вод у ґрунтах зафіксовано високий вміст заліза (Fe), що складає 30,1 мг/кг. Максимальні концентрації рухомих форм заліза спостерігаються в хвостах флотації (14520 мг/кг), а в природних ґрунтах вміст Fe коливається від 320 мг/кг у піщаних дерново-підзолистих ґрунтах до 6238 мг/кг у торфоболотних. Найбільший вміст нафтопродуктів виявлений у хвостах флотації (до 634 мг/кг), а в ґрунтах – до 116 мг/кг.

3.2 Порівняльний аналіз територій з різним рівнем техногенного навантаження

Дослідження показали, що в породних відвалах шахт, які активно використовуються у господарській діяльності цього регіону, міститься значна кількість хімічних елементів. За масовим вмістом їх можна розташувати в такому порядку: $Sb > Ba > Zr > Mn > Ti > Cu > Sr > Ni > Zn > Cr > Co > V > Mo > Sn > Pb > Cd > Be > Ag$. Вміст окремих елементів перевищує гранично допустимі концентрації для ґрунтів більш ніж у 10 разів.

Дослідження проводились в зоні, де розташовані вугільні шахти (с. Реклинець Шептицького району), а також в умовно чистій зоні (с. Тетевчиці Шептицького району). Було вивчено вміст основних важких металів у ґрунті на глибині 0–20 см та в травостої пасовищ. З отриманих

даних можна зробити висновок, що елементний склад рослинності відображає геохімічну ситуацію у регіоні.

У таблиці 3.1 наведено результати порівняльного аналізу вмісту мікроелементів (Cr, Ni, Pb, Cu, Zn) у ґрунтах та рослинному покриві пасовищ, розташованих у зонах з різним рівнем техногенного навантаження. Дослідження охоплює експериментальну ділянку (дослідне господарство) та умовно чисту територію (контроль). З отриманих даних видно, що в зоні підвищеного техногенного впливу концентрації хрому, нікелю, свинцю, міді та цинку в ґрунтах і травостой суттєво перевищують аналогічні показники на контрольній ділянці. Це свідчить про акумуляцію важких металів як у ґрунтовому середовищі, так і в рослинності, що становить потенційну загрозу для довкілля та біоти, зокрема при використанні пасовищ для випасу сільськогосподарських тварин.

Таблиця 3.1 – Порівняльний вміст мікроелементів у ґрунтах та травостой пасовищ на територіях з різним рівнем техногенного навантаження (мг/кг сухої речовини)

Назва зразка, місце відбору	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
<i>Дослідне господарство</i>					
Ґрунт пасовища 0–20 см	22,7	29,15	20,95	20,04	34,62
Травостій пасовища	1,63	1,24	2,30	3,64	22,08
<i>Контрольне (умовно чисте господарство)</i>					
Ґрунт пасовища 0–20 см	10,98	7,32	12,08	10,06	22,87
Травостій пасовища	0,95	0,56	1,12	2,06	11,18

На території Дрогобицько-Бориславського промислового вузла також спостерігається високий рівень забруднення важкими металами. У таблиці 3.2 представлено діапазони концентрацій важких металів у ґрунтах на території Дрогобицько-Бориславського промислового вузла та їх

порівняння з гранично допустимими концентраціями, встановленими нормативними документами.

Таблиця 3.2 – Концентрації важких металів у ґрунтах території Дрогобицько-Бориславського промислового вузла та їх відповідність ГДК (мг/кг сухої речовини)

Досліджувані елементи	Концентрація	ГДК
Cr	38,4–126,6	100
Pb	32,5–53,4	32
Sn	24,0–43,8	20
Mn	259,2–1289,3	50
Zr	610,4–1168,6	н.р.*
Cu	31,3–76,8	55
Co	6,0–16,6	50
Ba	423,4–525,8	н.р.
Mo	3,94–6,82	н.р.
Ti	187,1–1752,8	н.р.
Ni	10,6–157,5	85
Cd	0,08–9,84	3
Ag	0,33–0,41	н.р.
Be	8,93–14,4	н.р.
Sr	25,8–55,5	н.р.

Примітка: *н.р. – гранично допустима концентрація не регламентується нормативними документами.

Дані свідчать про значне перевищення ГДК для низки елементів, зокрема марганцю (Mn), кадмію (Cd), свинцю (Pb) та нікелю (Ni), що вказує на високий рівень техногенного навантаження в досліджуваному регіоні. Для деяких елементів (наприклад, Zr, Ti, Sr, Mo) гігієнічні нормативи не регламентуються, однак їх присутність у підвищених концентраціях може становити потенційну екологічну небезпеку та потребує подальшого моніторингу. Отримані результати можуть бути використані для оцінки ризиків забруднення, розробки природоохоронних заходів і корекції землекористування на відповідних територіях.

Інтенсивний розвиток промисловості в 60–80 роках минулого століття призвів до нераціонального розміщення промислових підприємств та великих виробничих потужностей. У результаті досліджень, проведених на території міста Львова, було виявлено забруднення ґрунтів хімічними елементами, такими як Cu, Zn, Mo, Sn, Ag, Cr, Ni, V, Sr, Hg, які відносяться до I та II класів небезпечності. Найбільше накопичуються свинець, мідь та цинк. Окрім того, виявлено, що на території міста відбувається розсіювання деяких елементів, таких як барій, марганець, титан, цирконій. Нестача певних елементів у навколишньому середовищі з екологічної точки зору може бути не менш небезпечною, ніж їх надмірна концентрація.

Основними джерелами техногенного забруднення ґрунтів є діючі підприємства, такі як Львівський локомотиворемонтний завод, Львівський державний завод «ЛОРТА», а також Міжнародний аеропорт «Львів» імені Данила Галицького». Водночас значний вплив на екологічну ситуацію в минулому мали колишні промислові об'єкти, зокрема інструментальний завод, лакофарбовий завод, завод РЕМа, ВО «Райдуга», завод гумово-технічних виробів, ВО «Світанок», завод пластмасових виробів, завод скловиробів, завод електрозварювальної апаратури, завод «Львівхімсільмаш», завод «Кінескоп», завод «Автонавантажувач», ВО «Електрон», локомотиворемонтний завод, ЛОРТА, завод ФТА та інші, які сьогодні вже не функціонують або були реорганізовані.

Найбільший внесок у забруднення повітря канцерогенними речовинами здійснює транспорт, а серед промислових підприємств – ТЕЦ–1 та асфальтно-бетонні заводи. Концентрація пилу в повітрі перевищує фонові значення в 15–20 разів, а гранично допустимі норми – в 1,2–3 рази. Мікроелементний склад пилу в повітрі відповідає набору металів, що використовуються у технологічних процесах підприємств, розташованих поблизу.

Сірий, темно-сірий опідзолений суглинковий ґрунт біля м. Львова містить наступні концентрації елементів, мг/кг сухої речовини (табл. 3.3)

Таблиця 3.3 – Концентрації елементів у ґрунтах поблизу м. Львова, мг/кг сухої речовини ($M \pm m$; $n=8$)

Елемент	Концентрація	Елемент	Концентрація	Елемент	Концентрація
Cr	17,61 $\pm$ 1,45	Co	12,06 $\pm$ 0,93	Cd	5,59 $\pm$ 0,42
Pb	17,7 $\pm$ 3,04	B	65,8 $\pm$ 9,3	Ag	0,87 $\pm$ 0,23
Sn	15,04 $\pm$ 2,57	Ba	1312 $\pm$ 32,7	Be	4,17 $\pm$ 0,98
Mn	820,0 $\pm$ 89	Mo	6,26 $\pm$ 0,77	Sr	50,45 $\pm$ 1,64
Zr	422,0 $\pm$ 79	Ti	864,1 $\pm$ 125	Zn	219,7 $\pm$ 20,5
Cu	22,51 $\pm$ 2,02	Ni	26,9 $\pm$ 3,84	V	13,22 $\pm$ 2,43

У зоні сіркодобування (Яворівський район) було виявлено ряд елементів, таких як Cr, Co, Cu, Ag, Pb, які непостійно присутні в природних водах, що свідчить про їх підвищену рухливість у цій території.

У мулі ставка, який затримує меліоративні стоки, були виявлені значно вищі концентрації окремих важких металів (Pb, Sn, Zn, Co, Mo, Sr, Cd, Be, Zr) порівняно з мулом ставка, що поповнюється водами з річки. У той же час елементи, такі як Mn, Cu, Cr, Ni, Fe, V, накопичуються в мулі ставка, який отримує воду з річки. Це обумовлено різним вмістом елементів у водах, що надходять, а також відмінною поглинальною активністю водоростей у цих водоймах. Водорості ставка, що поповнюється річковою водою, ефективніше (у 1,6–10 разів) поглинають майже всі досліджувані елементи, за винятком V і Zr.

3.3 Вміст важких металів у зразках рослинницької продукції у зоні розробки Язівського родовища сірки

У результаті аналізу вмісту важких металів у зразках рослинної продукції (коренеплоди), відібраних у населених пунктах Яворівського району поблизу Язівського родовища сірки (с. Шкло та м. Новояворівськ), було встановлено, що ці культури (картопля, буряк, морква) входять до складу практично щоденного харчового раціону населення. Рослинні зразки накопичують важкі метали в такій послідовності: $Zn > Cu > Pb > Cd$ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Вміст валових форм важких металів у зразках коренеплодів, мг/кг

Рослинна продукція	Показник	Cu	Zn	Pb	Cd
<i>Картопля, n=15</i>	m	2,98	16,2	0,60	0,14
	SD	1,29	3,2	0,15	0,04
	min	1,91	10,0	0,34	0,07
	max	4,12	23,2	0,91	0,21
<i>Буряк, n=15</i>	m	11,52	41,6	1,46	0,14
	SD	2,99	10,2	0,75	0,04
	min	8,02	18,4	0,72	0,07
	max	19,29	60,2	3,61	0,24
<i>Морква, n=15</i>	m	3,40	18,0	1,50	0,16
	SD	1,00	5,0	0,45	0,05
	min	1,91	10,0	0,61	0,07
	max	6,24	29,3	2,64	0,26
ГДК		5,0	10,0	0,5	0,03

Примітка: *m* – середнє значення; *SD* – стандартне відхилення; *min* – мінімальне значення; *max* – максимальне значення; *ГДК* – гранично допустимі концентрації.

Найбільше цинк нагромаджує буряк, свинець – буряк та морква, а кадмій – усі проаналізовані культури в майже однакових кількостях (0,14–0,16 мг/кг). За рівнем концентрації відносно ГДК, найбільшу загрозу для здоров'я може становити цинк (перевищення ГДК у 1,5–4 рази), свинець у буряках і моркві (перевищення ГДК у 3 рази) та кадмій у всіх проаналізованих зразках рослин (перевищення ГДК у 5 разів) (табл. 3.4).

3.4 Характеристика забруднення важкими металами продукції рослинництва

Органи накопичення асимілятів (коренеплоди, бульби, плоди) характеризуються значно нижчим вмістом важких металів порівняно з вегетативною масою рослин. Цей факт є позитивним з огляду на те, що зазначені органи представляють собою господарсько значущу частину основних овочевих культур. Механізми поглинання, транспортування, метаболізму та розподілу важких металів у різних органах і тканинах рослин тісно взаємопов'язані з видовими та сортовими особливостями культур, а також зазнають впливу біотичних і антропогенних факторів.

У таблиці 3.5 подано характеристику забруднення овочевих культур важкими металами. Усього було проаналізовано 29 зразків овочевих культур, в яких зафіксовано перевищення гранично допустимих концентрацій важких металів.

Свинець (Pb) був виявлений найчастіше, перевищуючи ГДК у зразках капусти (3), моркви (2), картоплі (2), цибулі (1), селери (1) та старого буряку (1). Це становить серйозну токсикологічну загрозу через його нейротоксичний вплив.

Кадмій (Cd), канцерогенний елемент, перевищував ГДК у трьох зразках (1 морква, 1 порей). Цинк (Zn) перевищив норму в одному зразку картоплі. Мідь (Cu) не перевищувала ГДК у жодному зі зразків.

Таблиця 3.5 – Кількісна характеристика забруднення важкими металами овочевої продукції (мг/кг)

Культура	Важкі метали	Середній вміст	Мінімальний вміст	Максимальний вміст	ГДК
Огірки	Zn	0,82	0,44	1,25	10,0
	Cu	0,28	0,20	0,66	5,0
	Pb	0,05	0,03	0,15	0,5
	Cd	0,009	0,003	0,021	0,03
Томати	Zn	0,70	0,39	0,83	10,0
	Cu	0,53	0,32	0,66	5,0
	Pb	0,025	0,008	0,06	0,5
	Cd	0,012	0,006	0,017	0,03
Цибуля	Zn	1,59	1,59	1,59	10,0
	Cu	1,13	1,13	1,13	5,0
	Pb	0	0	0	0
	Cd	0	0	0	0,03
Картопля	Zn	1,34	0,93	2,40	10,0
	Cu	1,45	1,32	1,86	5,0
	Pb	0,18	0,02	0,34	0,5
	Cd	0,02	0,015	0,042	0,03
Капуста	Zn	0,74	0,42	2,10	10,0
	Cu	0,54	0,32	1,10	5,0
	Pb	0,29	0,12	1,30	0,5
	Cd	0,034	0,005	0,125	0,03
Морква	Zn	0,91	0,66	2,62	10,0
	Cu	0,66	0,54	1,44	5,0
	Pb	0,27	0,09	1,22	0,5
	Cd	0,031	0,016	0,064	0,03
Буряк столовий	Zn	1,25	0,9	2,76	10,0
	Cu	1,43	0,95	1,78	5,0
	Pb	0,51	0,40	1,46	0,5
	Cd	0,038	0,015	0,064	0,03
Селера	Zn	0,87	0,87	0,87	10,0
	Cu	1,27	1,27	1,27	5,0
	Pb	0,63	0,63	0,63	0,5
	Cd	0,043	0,043	0,043	0,03
Порей	Zn	0,68	0,68	0,68	10,0
	Cu	0,62	0,62	0,62	5,0
	Pb	0,67	0,67	0,67	0,5
	Cd	0,042	0,042	0,042	0,03

Найвища частка забруднених зразків спостерігалася у картоплі (66% – 2 з 3 зразків) та моркві (50% – 3 з 6 зразків). У капусті було забруднено 20% зразків (3 з 15).

Результати вказують на значну екологічну та гігієнічну проблему, пов'язану із забрудненням овочів важкими металами, особливо свинцем. Оскільки картопля та морква є основними продуктами споживання, високий рівень їх забруднення викликає особливе занепокоєння.

Необхідно впроваджувати регулярний моніторинг вмісту важких металів в овочевій продукції та вживати заходів для зниження їх надходження в агроєкосистеми. Це включає контроль за джерелами забруднення, застосування методів фітореMediaції та загальне підвищення екологічної безпеки сільськогосподарського виробництва.

3.5 Важкі метали у складі добрив та їх вплив на ґрунт і врожайність картоплі

Проведені дослідження показали, що врожайність бульб картоплі в досліді у різні роки значно коливалась, на що могли впливати погодні умови, які значно відрізнялись по роках (особливо кількістю атмосферних опадів).

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 3.6, можна констатувати, що незважаючи на значні коливання врожайності у різні роки, вплив дослідних варіантів на врожайність бульб картоплі залишався приблизно стабільним. Внесення мінеральних добрив (NPK) забезпечило суттєве підвищення врожайності протягом усіх років спостережень, при цьому у 2022 році приріст становив 29,1 ц/га, у 2023 – 63,4 ц/га, а у 2024 – 59,3 ц/га. Середній приріст врожаю за три роки досліді в цьому варіанті склав 50,6 ц/га порівняно з контролем. Водночас додавання важких металів у ґрунт на фоні застосування мінеральних добрив не виявило істотного впливу на врожайність картоплі.

Застосування вапнякового борошна в кількості 6 т/га на фоні мінеральних добрив і важких металів забезпечило приріст урожаю в середньому за три роки 25,4 ц/га порівняно з варіантом 3 (фон + важкі метали). Більш високий приріст урожаю (49,8 ц/га) дало внесення гною в кількості 20 т/га. Сумісне внесення вапна і гною на фоні мінеральних добрив і важких металів підвищило врожай. Однак максимальний врожай картоплі в дослідях був одержаний у варіанті з внесенням подвійної кількості мінеральних добрив з важкими металами, де приріст врожаю в середньому за три роки склав 127,8 ц/га, або 96,5% від абсолютного контролю.

Таблиця 3.6 – Вплив добрив і важких металів на врожай картоплі

Варіант	2022 р.	2023 р.	2024 р.	Середнє за три роки		
				Урожай, ц/га	Приріст	
					ц/га	%
1.Контроль	55,7	214,4	127,1	132,4	–	–
2.N ₃₀ P ₃₀ K ₃₀ +фон	84,8	277,8	186,4	183,0	50,6	38,2
3.фон+ВМ	88,2	277,5	186,3	184,0	51,6	39,0
4.Фон+ВМ+вапно	124,8	279,0	224,4	209,4	77,0	58,2
5.Фон+ВМ+гній	142,2	317,0	242,2	233,8	100,6	75,9
6.Фон+ВМ+гній+вапно	149,8	352,0	243,1	248,3	115,9	87,5
7.N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀ +ВМ	152,0	358,5	270,0	260,2	127,8	96,5
P, %	3,5	2,9	3,1			
НСР _{0,05} , ц/га	11,9	25,6	19,4			

Примітка: ВМ – важкі метали.

Необхідно зазначити, що перед початком дослідів вміст важких металів у вихідному ґрунті був визначений на чотирьох повторностях, з яких обчислювались середньоарифметичні значення для кожного елемента (металу), які були однаковими для всіх варіантів дослідів, оскільки вихідний ґрунт був однаковим для всіх варіантів. Однак, вміст окремих елементів у

вихідному ґрунті варіювався протягом років дослідження. Водночас, у жодному з років не було зафіксовано перевищення ГДК металів у ґрунті.

Штучно створений забруднений важкими металами фон у ґрунті зазнав суттєвих змін протягом вегетації картоплі. Після збирання врожаю вміст Cu, Zn, Pb, Ni значно знизився, в той час як рівень Cd збільшився.

У контрольному варіанті спостерігалось зменшення вмісту Cu у 2022 році на 7,85 мг/кг, Zn на 12,14 мг/кг, Pb на 1,13 мг/кг і Ni на 0,99 мг/кг. У 2023 році ці значення відповідно становили 6,77; 11,95; 5,93 і 0,09 мг/кг. Це можна пояснити, з одного боку, накопиченням цих металів у гичці та бульбах картоплі під час вегетації та їх виносом з урожаєм, а з іншого – вимиванням металів у нижчі горизонти ґрунту.

У 2023 році спостерігалось різке збільшення вмісту Cu, Zn і Cd у ґрунті по всіх варіантах досліду до кінця вегетації та збору картоплі, тоді як вміст Pb і Ni помітно знизився.

Вплив вапнування та внесення гною, як окремо, так і у комбінації, не завжди піддається чіткому поясненню. У деяких випадках ці заходи знижують вміст важких металів у ґрунті, а в інших – цього не спостерігається. Проте, чітко простежується позитивний вплив вапнування та внесення гною на зменшення накопичення важких металів у рослинній продукції.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Жодне суспільство не може вважатися повноцінним і соціально відповідальним, якщо воно не забезпечує своїм громадянам основоположні права і свободи. Одним із ключових серед них є право на працю в безпечних і нешкідливих умовах. Відповідно до статті 4 Закону України «Про охорону праці», одним із базових принципів державної політики у цій сфері є зобов'язання роботодавця створювати належні умови праці, які б гарантували безпеку працівників. Проте наявні економіко-правові реалії, а також складна соціально-економічна ситуація в країні, сприяють зростанню рівня виробничого травматизму та професійної захворюваності, зокрема у галузях агропромислового комплексу. Розроблений розділ спрямований на аналіз сучасного стану охорони праці та системи захисту населення, а також на формулювання рекомендацій, здатних підвищити рівень безпеки праці у виробничому середовищі.

4.1 Аналіз стану охорони праці в дослідній лабораторії

У лабораторії Львівської філії держустанови «Держґрунтохорона, на базі якого здійснювались дослідження, питання охорони праці покладено на спеціалізовану службу охорони праці. Відповідно до функціональних обов'язків і статусу, дана служба прирівнюється до основних виробничих підрозділів і підпорядковується безпосередньо керівникові установи. З метою виявлення причин виробничого травматизму та професійної захворюваності фахівці служби спільно із завідувачами лабораторій та інженером з техніки безпеки систематично здійснюють аналітичну роботу з вивчення зазначених явищ.

У рамках колективного договору, що щорічно укладається між адміністрацією та профспілковим комітетом, формується і затверджується окремий розділ «Охорона праці», який визначає зобов'язання роботодавця

щодо забезпечення належних умов праці. Представники трудового колективу, уповноважені з питань охорони праці, здійснюють громадський контроль за виконанням адміністрацією взятих зобов'язань, зокрема щодо забезпечення працівників засобами індивідуального захисту, організації профілактичного лікувально-оздоровчого харчування, проходження періодичних медичних оглядів, а також навчання та перевірки знань з охорони праці.

Аналіз виробничого травматизму та професійної захворюваності проводиться на підставі актів за формою Н-1 (щодо нещасних випадків) та звітності за формою 7-ТВН (щодо професійних захворювань).

4.2 Організаційно-технічні заходи безпеки під час відбору зразків ґрунту

Під час проведення робіт з відбору зразків ґрунту працівники зобов'язані суворо дотримуватись вимог охорони праці та особистої безпеки згідно з чинними інструкціями і нормативними документами. Перед виходом у польові умови всі залучені особи проходять обов'язковий інструктаж з питань охорони праці, після чого складають іспит на знання правил безпечного виконання робіт. Результати фіксуються у спеціальному журналі обліку інструктажів.

До відбору зразків допускаються лише працівники, які пройшли попередній медичний огляд і визнані придатними до виконання зазначених завдань. Роботодавець забезпечує персонал засобами індивідуального захисту, спеціальним одягом, відповідним інвентарем (інструментами, тарою) та транспортом для пересування до місць відбору проб.

Усі зразки та обладнання транспортуються у герметичній, ударостійкій упаковці, що забезпечує їхнє збереження та мінімізує ризики пошкодження або забруднення. Роботи виконуються виключно у світлу пору доби для

забезпечення достатнього рівня видимості та зниження ймовірності виникнення аварійних ситуацій.

Особливу увагу приділяють роботі в зоні дії мобільної сільськогосподарської техніки – працівники повинні уникати перебування поблизу рухомих механізмів та дотримуватись підвищеної обережності. Після завершення польових робіт усі інструменти та потенційно небезпечні предмети підлягають очищенню, дезінфекції (за потреби) і надійній упаковці з метою попередження травматизму та забруднення середовища.

4.3 Заходи з дотримання гігієни праці та техніки безпеки під час проведення лабораторних досліджень

Безпечне проведення лабораторних робіт є обов'язковою умовою ефективного функціонування наукових і виробничих підрозділів, зокрема у сфері дослідження ґрунтів та екологічного моніторингу. З метою забезпечення охорони праці, пожежної безпеки та зниження рівня виробничих ризиків, у лабораторії впроваджено низку організаційно-технічних і профілактичних заходів.

Організацією розроблена і затверджена інструкція з охорони праці та пожежної безпеки, яка визначає вимоги до безпечного виконання лабораторних робіт. Усі співробітники лабораторії проходять первинний, повторний, позаплановий та цільовий інструктаж, що фіксуються у спеціальному журналі реєстрації. До виконання лабораторних досліджень допускаються виключно ті особи, які пройшли інструктаж безпосередньо на робочому місці та успішно склали іспит із техніки безпеки.

Лабораторні дослідження забороняється виконувати поодиночі. Присутність щонайменше двох осіб у лабораторному приміщенні є обов'язковою. Роботи, пов'язані з виділенням токсичних, летких або з неприємним запахом речовин, обов'язково проводяться в умовах витяжної шафи, що забезпечує локалізацію шкідливих речовин і захист персоналу.

Заборонено контактувати з твердими реактивами голими руками. Усі дії з реактивами мають виконуватись обережно, з обов'язковим використанням спеціального лабораторного посуду та захисного спорядження (рукавички, халати, окуляри тощо). Слід уникати розсипання або розливання речовин на лабораторному столі та підлозі. Робочі місця повинні підтримуватись у чистоті та порядку. Категорично забороняється пробувати будь-які реактиви на смак.

Для мінімізації ризику перевитрат і потенційного забруднення навколишнього середовища, забір речовин має здійснюватися чітко у межах обсягів, визначених у методичних вказівках. Після використання пробірок забороняється струшувати залишки рідин на підлогу. Роботи з концентрованими кислотами (особливо сірчаною) або лугами дозволяється проводити лише у витяжній шафі, а при їх розведенні кислоту необхідно повільно доливати до води при постійному перемішуванні.

Необхідно уникати потрапляння агресивних речовин (кислот, лугів) на шкіру, обличчя або одяг. У разі ураження слід негайно промити уражену ділянку великою кількістю води, а потім – нейтралізуючим розчином (соди – при опіках кислотами, оцтової кислоти – при опіках лугами).

При опіках полум'ям або нагрітими предметами рекомендується на кілька хвилин занурити уражене місце в слабкий розчин марганцевокислого калію. При роботі з гарячими розчинами або киплячими речовинами не допускається нахилятися над ємностями. При нагріванні пробірок їх отвір слід спрямовувати в протилежний від себе бік.

Не дозволяється запалювати газу або пари без попередньої перевірки на відсутність домішок повітря. При загорянні легкозаймистих речовин (бензин, ефір) не допускається гасіння водою – слід використовувати вогнегасник, пісок або вогнестійке покривало для перекриття доступу повітря.

Вилити продукти реакцій з сильними кислотами або лугами в каналізацію заборонено. Їх необхідно збирати у спеціальний посуд для подальшої нейтралізації або утилізації згідно з інструкцією.

Після завершення роботи весь лабораторний посуд обов'язково миється, висушується і зберігається у спеціально відведених місцях (шафах, стелажах). Руки після роботи необхідно ретельно вимити з милом. Робота в лабораторії дозволяється лише в спеціальному одязі, який забезпечує захист тіла від хімічних уражень.

У лабораторному приміщенні має бути наявне обладнання для гасіння пожежі – вогнегасник, посудина з піском, вогнестійке покривало, резервуар з водою. Працівники зобов'язані вміти користуватись цими засобами у разі надзвичайної ситуації. При виявленні пожежі – необхідно негайно повідомити відповідні служби (телефон 101), перекрити газ і провести евакуацію. У разі запаху газу – терміново перекрити газовий кран, провітрити приміщення та викликати аварійну службу (телефон 104).

Кожен працівник повинен володіти навичками надання першої медичної допомоги. Наприклад, при пораненнях – видалити скляні уламки, обробити рану антисептиком і накласти пов'язку; при хімічних отруєннях – здійснити промивання, дати антидоти відповідно до типу речовини (наприклад, молоко або рослинну олію при отруєнні аміаком; слабкий розчин кухонної солі – при отруєнні сполуками срібла). У випадку ураження електричним струмом – терміново відключити прилад, провести серцево-легеневу реанімацію та викликати швидку медичну допомогу.

Після завершення лабораторних робіт обов'язковою є перевірка відключення усіх електроприладів, вентиляції, водопостачання, газу та освітлення.

ВИСНОВКИ

1. Екологічна ситуація геологічного середовища Львівської області у районах з інтенсивною видобувною діяльністю є несприятливою, що зумовлено підвищеним техногенним навантаженням і накопиченням важких металів у ґрунтах. Найвищі концентрації важких металів виявлено в зоні сірковидобування, де антропогенний вплив має багаторічний і масштабний характер.

2. Проведені дослідження засвідчили, що важкі метали (свинець, кадмій, цинк, мідь, нікель) здатні активно мігрувати в системі ґрунт–рослина, особливо на кислих ґрунтах і в умовах дефіциту гумусу. Найбільша фітотоксична дія спостерігається внаслідок дії свинцю, який накопичується як у надземних частинах, так і в кореневій системі рослин.

3. У зонах із високим автотранспортним навантаженням спостерігається підвищене забруднення рослин свинцем, що переважно має поверхневий характер. Придорожні лісосмуги ефективно виконують бар'єрну функцію, знижуючи концентрацію важких металів у повітрі та, відповідно, у рослинному покриві.

4. Встановлено, що накопичення важких металів в овочевих культурах має видоспецифічний характер. Найбільше їх накопичують листові овочі (салат, шпинат), менше – плодові (томат, перець). Рівень накопичення залежить від фізико-хімічних властивостей ґрунтів, кислотності, гранулометричного складу та рівня забезпечення елементами живлення.

5. Проведено порівняльний аналіз рівнів забруднення ґрунтів і рослинної продукції на різних територіях Львівської області. В умовно чистій зоні вміст важких металів не перевищує ГДК, у той час як у районах видобутку корисних копалин – значно перевищує санітарні нормативи.

6. Ефективним напрямом зниження токсичної дії важких металів є підвищення вмісту органічної речовини в ґрунті шляхом внесення органічних добрив, сидерації, заорювання соломи. Також позитивні результати

забезпечує локальне внесення мінеральних добрив у дозі $N_{60}P_{60}K_{60}$, що дозволяє зменшити рухливість металів у ґрунтовому профілі.

7. Вапнування кислих ґрунтів сприяє підвищенню рН та вмісту кальцію, що знижує доступність важких металів для рослин. Фосфорні добрива, зокрема фосфоритне борошно, утворюють важкорозчинні сполуки з іонами свинцю і цинку, зменшуючи їх мобільність. З огляду на це, на кислих ґрунтах доцільно замінювати суперфосфат на фосфоритне борошно.

8. Результати досліджень мають практичне значення для агроекологічного моніторингу, планування раціонального землекористування та розробки заходів із зниження ризиків забруднення аграрних ландшафтів. Запропоновані агрохімічні заходи можуть бути адаптовані для різних типів ґрунтів західних областей України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Барановський В. А., Шищенко П. Г. Агроєкологічна оцінка ґрунтів, масштаб 1:3000000. К. : КВКФ, 2002. 35 с.
2. Білявський Г. О., Рудько Г. І. Екологічна оцінка агроландшафтів Львівської області. Агроєкологія і біотехнологія: зб. наук. праць. К. : Аграрна наука, 2000. С. 36–43.
3. Бреславець А. І. Техногенно забруднені ґрунти та шляхи їх поліпшення. Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки / за ред. Г. Д. Коваленко. Харків: Райдер, 2009. С. 189–202.
4. Булигін С. Ю., Вітвіцький С. В. Охорона ґрунтів: підручник. Чорнобаївка: Чорнобаївське КПП, 2024. 464 с.
5. Ванчура Н. Експериментальні дослідження вмісту важких металів в охоронних зонах автомагістралей. Геодезія, картографування і аерофотознімання. 2011. Вип. 75. С. 110–114.
6. Вовк О. Б. Функціонування ґрунтів в умовах посиленого антропогенного впливу. Науковий вісник УжНУ. Сер. біологія. 2001. Вип. 9. С. 33–35.
7. Гаєвський В. Г., Пелипець М. В. Рухомі форми важких металів у ґрунтах Львівської області. Геологія і геохімія горючих копалин. 1999. № 3. С. 111–115.
8. Гришко В. М. Важкі метали: надходження в ґрунти, транслокація у рослинах та екологічна безпека. Донецьк: Донбас, 2012. 304 с.
9. Гутаревич Ю. Ф. та ін. Екологія та автомобільний транспорт: колективна монографія / за ред. С. П. Позняка. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2019. 424 с.
10. Ґрунти Львівської області: колективна монографія / за ред. С. П. Позняка. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2019. 424 с.

11. Департамент екології та природних ресурсів Львівської обласної державної адміністрації [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://deplv.gov.ua>.
12. Довгалюк А. Забруднення довкілля токсичними металами та його індикація за допомогою рослинних тестових систем. Біологічні студії. 2013. № 1. С. 197–204.
13. ДСТУ 4770.2:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук цинку в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
14. ДСТУ 4770.3:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук кадмію в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
15. ДСТУ 4770.6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
16. ДСТУ 4770.9:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук свинцю в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
17. Єгоров Т. М. Фоновий уміст важких металів як екологічна характеристика ґрунтів Лісостепу. Агроєкологічний журнал. 2014. С. 28–34.
18. Ждан А., Саламаха І. Ю. Охорона ґрунтів від забруднення хімічними поліюантами і важкими металами. Студентська молодь і науковий прогрес в АПК: тези доп. Міжнар. студент. наук. форуму, 5–7 жовт. 2021 р. Львів: ННБК «АТБ», 2021. С. 47–48.
19. Желібо Є. П. та ін. Безпека життєдіяльності: навч. посіб. / за ред. Є. П. Желібо. 6-е вид. К. : Каравелла, 2008. 344 с.
20. Закон України «Про охорону праці» від 14 жовтня 1992 р. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>.

21. Заячук Г. В. Еколого-геохімічна оцінка сучасного стану техногенно забруднених територій Львівської області : автореф. дис. ... канд. геогр. наук : 11.00.11. НАН України, Ін-т геохімії навколиш. середовища. К., 2012. 20 с.
22. Ковальчук І. П. Вплив діяльності автотранспорту на рівень забруднення довкілля важкими металами. Вісник ЛНАУ. 2006. № 13. С. 210–214.
23. Ковальчук С. І., Струк В. Ф. Методи визначення вмісту важких металів у ґрунтах і рослинах. Львів: ЛНАУ, 2008. 96 с.
24. Кондратюк В. В. Важкі метали в системі ґрунт – рослина – тварина – людина. Київ : ТОВ «КВІЦ», 2006. 320 с.
25. Корчак Є. В. Екотоксикологічна оцінка вмісту важких металів у ґрунтах Лісостепу України. Агроєкологічний журнал. 2013. № 3. С. 24–28.
26. Кравець О. М. Агроєкологічні аспекти забруднення ґрунтів важкими металами. Агроєкологічний журнал. 2012. № 2. С. 29–33.
27. Крайник І. С., Крайник М. І. Важкі метали в лісових ґрунтах зони впливу автотранспортних магістралей. Наук. вісн. НЛТУ України. 2007. Вип. 17. С. 90–95.
28. Крайник І. С., Позняк С. П. Ґрунтовий покрив та екологічний стан антропогенно порушених земель Львівської області. Вісник ЛНУ ім. І. Франка. Сер. геогр. 2005. Вип. 32. С. 45–52.
29. Лаврук С. В. Агроєкологічні засади регулювання вмісту важких металів у системі ґрунт – рослина. Львів: СПОЛОМ, 2011. 144 с.
30. Мельник Л. Г., Хвесик М. А. Екологічна безпека: терміни, визначення і тлумачення: навч. посіб. К.: Кондор, 2006. 475 с.
31. Міненко О. В. Важкі метали в ґрунтах міських територій: розподіл, форми перебування, біодоступність. Харків : ХНАУ, 2017. 142 с.
32. Морозовська Т. Г. Особливості нагромадження важких металів у ґрунтах і рослинності природно-заповідного фонду. Проблеми екології та екологічної освіти. 2016. № 1(17). С. 113–118.

33. Муляр О. М. Дослідження вмісту важких металів у ґрунтах та рослинах поблизу автотранспортних шляхів. *Агроекологічний журнал*. 2018. № 4. С. 30–34.
34. Обрун М. В., Стадник А. П. Важкі метали в урбоекосистемах: навч. посіб. К. : Центр учбової літератури, 2010. 280 с.
35. Олійник О. В. Токсикологічна характеристика важких металів у ґрунтах та їх вплив на стан рослинного покриву. *Біологія та екологія*. 2015. – № 1. С. 92–97.
36. Орлов Д. С., Гриньова Н. М., Садовник Л. І. Хімія ґрунтів: підручник. К.: Центр учбової літератури, 2010. 448 с.
37. Позняк С. П., Крайник І. С. Агроекологія: підручник. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2008. 560 с.
38. Сопілка І. І. Геохімічна оцінка важких металів у ґрунтах Карпатського регіону. *Геохімія та рудоутворення*. 2013. № 34. С. 88–92.
39. Сухий І. М. Забруднення ґрунтів важкими металами: проблеми та перспективи вирішення. *Вісник екологічної безпеки*. 2017. № 1. С. 25–30.
40. Топольний В. І., Єфімов С. М. Методи аналізу важких металів у ґрунтах та природних водах. Харків: ХНАМГ, 2004. 112 с.
41. Ціцяк К. І. Екотоксикологія важких металів у ґрунтах Західної України. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2014. № 2. С. 48–53.
42. Яцків І. П., Тивончук Т. І. Вміст важких металів у сільськогосподарських ґрунтах Львівської області та ризики для здоров'я населення. *Вісник Львів. ун-ту. Серія біологічна*. 2020. Вип. 82. С. 123–130.