

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

06.05 – МКР. 2158 «С». 2023.11.23. 26 ПЗ

ЛЕОНІДОВА МАКСИМА ПЕТРОВИЧА

2024 р.

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

Факультет захисту рослин, біотехнологій та екології

УДК 504.5:661.847:63

ПОГОДЖЕНО

Декан факультету захисту
рослин, біотехнологій та екології

_____ Юлія КОЛОМІЄЦЬ
(підпис)

«___» _____ 2024 р.

ДОПУСКАЄТЬ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри загальної
екології, радіобіології та безпеки
життєдіяльності

_____ Алла КЛЕПКО
(підпис)

«___» _____ 2024 р.

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

**на тему «Екотоксикологічна оцінка цинку у системі «агрохімікат-грунт-
рослина»»**

Спеціальність 101 Екологія

Освітня програма Екологічний контроль і аудит

Орієнтація освітньої програми освітньо-професійна

Гарант освітньої програми

Кандидат

сільськогосподарських

наук, доцент, доцент

кафедри екології агросфери

та екологічного контролю

(підпис)

Марина ЛАДИКА

Керівник магістерської кваліфікаційної роботи

Кандидат

сільськогосподарських

наук, доцент кафедри

загальної екології,

радіобіології та безпеки

життєдіяльності, старший

науковий співробітник

(підпис)

Валерія БОНДАРЬ

Виконав

(підпис)

Максим ЛЕОНІДОВ

КИЇВ - 2024

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

Факультет захисту рослин, біоресурсів та природокористування

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної екології, радіобіології
та безпеки життєдіяльності,
доктор біологічних наук _____ Алла КЛЕПКО
(підпис)

«__» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

**ДО ВИКОНАННЯ МАГІСТЕРСЬКОЇ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ
СТУДЕНТУ**

Леонідов Максим Петрович

Спеціальності «101» Екологія

Освітня програма Екологічний контроль і аудит

Орієнтація освітньої програми освітньо-професійна

Тема магістерської кваліфікаційної роботи «Екотоксикологічна оцінка цинку у системі «агрохімікат-грунт-рослина»»

Затверджена наказом ректора НУБіП України від «23» листопада 2023р. №2158С

Термін подання завершеної роботи на кафедрі «15» листопада 2024 р.

Вихідні дані до магістерської роботи: лабораторні дослідження

Перелік питань, що підлягають дослідженню:

1. Провести аналіз наукової літератури щодо обраної теми;
2. Узагальнити вихідну інформацію щодо особливостей акумуляції цинку у ґрунті;
3. Провести відбір зразків, лабораторні дослідження;
4. Проаналізувати результати дослідження щодо вплив добрив на мобільність цинку для попередження можливого негативного впливу на якість ґрунтів, природних вод та сільськогосподарської продукції, а також для оптимізації його вмісту у ґрунті як лімітуючого фактора продуктивності культур.

Перелік графічного матеріалу – рисунки, схеми, таблиці

Дата видачі завдання «__» _____ 2023 р.

Керівник магістерської
кваліфікаційної роботи

(підпис)

Валерія БОНДАРЬ

Завдання прийняв до
виконання

(підпис)

Максим ЛЕОНІДОВ

РЕФЕРАТ

Дипломна робота складається з: 43 с., табл. – 6, рис. – 3, перелік використаних джерел.

Об'єкт дослідження – процеси мобільності цинку у ґрунті.

Предмет дослідження – мобільність цинку під впливом добрив.

Мета дослідження – встановити вплив добрив на мобільність цинку для попередження можливого негативного впливу на якість ґрунтів, природних вод та сільськогосподарської продукції, а також для оптимізації його вмісту у ґрунті як лімітуючого фактора продуктивності культур.

Методи дослідження: 1) польовий; 2) лабораторний.

Досліджували наступні типи ґрунтів: чорнозем опідзолений, чорнозем типовий. Встановлено, що фоновий вміст цинку у чорноземних ґрунтах коливається в межах 8,2 – 11,7 мг/кг і залежить, в першу чергу, від процесів ґрунтоутворення. Агрохімікати впливають на надходження та акумуляцію цинку у верхніх шарах ґрунтів, проте, активність і направленість цих процесів залежить як від природних чинників, так і від сільськогосподарської діяльності. Для попередження можливого негативного впливу агрохімікатів на ґрунт необхідно визначати в них допустиму концентрацію цинку. Визначення повинно базуватися на врахуванні вмісту діючої речовини, норми застосування агрохімікату, фонові та гранично допустимої концентрації цинку у верхніх шарах ґрунту.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Вміст цинку у компонентах екосистеми.....	8
1.2. Вміст цинку в агрохімікатах.....	13
1.3. Роль цинку для рослин.....	17
1.4. Небезпека цинку для мікроорганізмів.....	23
1.5. Роль цинку для організму людини.....	25
1.6. Методи визначення цинку.....	28
РОЗДІЛ 2. УМОВИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	30
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	32
3.1. Фактори, що визначають мобільність Zn у грунті.....	32 38
3.2. Фоновий вміст цинку в орному шарі досліджуваних грунтів.....	34 40
3.3. Вплив тривалого застосування добрив за кумуляцією цинку в орному шарі досліджуваних ґрунтів.....	36 41
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	41

ВСТУП

Як показують дослідження, впродовж останніх десятиліть вміст небезпечних речовин у навколишньому середовищі – в повітрі, воді та ґрунті – підвищується. Це пов'язано з швидким розвитком і активною роботою промислових підприємств, різким збільшенням кількості автотранспорту, щорічним внесенням в ґрунт високих доз мінеральних добрив, широким застосуванням засобів захисту. При цьому важкі метали мають тривалий період напіврозпаду зі збереженням своїх токсичних властивостей, а також мають кумулятивну дію, накопичуючись в живих організмах.

Деякі з важких металів при низькій концентрації в ґрунтах надають благотворну дію на рослини, підвищуючи їх урожайність. В агрохімії ці метали (Mn, Mo, Co, Zn, Cu) відносять до групи корисних «мікроелементів» через дуже низької концентрації в рослинах. Але інша частина важких металів або зовсім не потрібна для росту рослин, або токсично діє на рослини вже при дуже низьких концентраціях. Іншими словами, токсичний поріг цих елементів досить низький і близький до нуля.

Встановлено, що токсичність важких металів для живих організмів обумовлена цілим рядом їх фізичних і хімічних особливостей: електронною конфігурацією, електронегативністю, іонізацією, величиною окисно-відновного потенціалу, спорідненістю до окремим хімічним групам, а також здатність проникати через клітинну оболонку і утворювати міцні сполуки на поверхні і всередині клітини.

Цинк Zn, атомний номер 30, атомна маса 65,38, що належить до 2-ї групи та 4-го періоду періодичної системи хімічних елементів. В природі відомо п'ять стабільних ізотопів. Найчастіше зустрічається ^{64}Zn (48,63 %). Інші стабільні ізотопи: ^{66}Zn (28 %), ^{68}Zn (19 %), ^{67}Zn (4 %), ^{70}Zn (0,6 %). Період їх напіврозпаду від $4,3 \times 10^{18}$ до $1,3 \times 10^{16}$ років. Крім того, існує багато радіоактивних ізотопів цинку.

Сплави цинку були відомі з глибокої давнини (2400—2000 до н. е.). Отримання цинку описав Страбон (I ст. до н. е.). Промислове виробництво цинку

в Європі почалося в 1743, в Китаї на 400 років раніше. Чистий цинк отримано тільки у XVI ст. Пластичний ковкий блакитно-сірий метал густиною 7,13. t плавлення 419,880С; t кипіння 907 °С. Реагує з кислотами, лугами, аміаком і солями амонію, в присутності парів води — з хлором і бромом, при нагріванні — з киснем [23].

Цинк є фізіологічним і життєво необхідним елементом для людини і тварин, рослин і мікроорганізмів. Цинк є компонентом близько 300 ферментів. Дуже часто цинк зустрічається в білках, що є факторами транскрипції. Цинк впливає на активність тропних гормонів гіпофізу, бере участь в реалізації біологічних функцій інсуліну, нормалізуючи жировий обмін. Цинк бере участь у кровотворенні, а також необхідний для нормального функціонування гіпофіза, підшлункової залози, сім'яних міхурів. Сполуки цинку використовують у медицині як лікарські засоби. В нормі, в людському тілі циркулює від 2 до 4 грамів цинку.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вміст цинку у компонентах екосистеми

У земній корі $8,3 \cdot 10^{-3}$ мас %. Цинк у природі як самородний метал не зустрічається. Його добувають з поліметалічних руд, що містять 1-4 % Zn у вигляді сульфіду, а також Cu, Pb, Ag, Au, Cd, Bi. З численних мінералів цинку найбільше значення мають сфалерит ZnS (67 %), що містить домішку Cd, Ir, Ga і Ge, вюртцит ZnS (63 %), в зоні окиснення — смітсоніт ZnCO_3 (52 %) і каламін $\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ (53,7 %). Головні промислові мінерали свинцево-цинкових руд — галеніт і сфалерит.

Кларк цинку в земній корі дорівнює 76 мг/кг. Цинк в земній корі відноситься до халькофільних елементів [20]. Цинк – мінералогенний елемент, для яких відомо 143 мінералів.

Високий вміст цинку в мінералах групи шпінелі. Цинк закріплюється також оксидами марганцю. Серед літогенних силікатів висока концентрація Zn в біоті, в середньому 400 мг/кг.

Як важливий компонент клітин цинк бере участь в біохімічних процесах, але стає високотоксичним при надмірному вмісті. Токсичність цинку висока, він відноситься до першого класу небезпеки.

Техногенне забруднення цинком досить інтенсивне і різноманітне. Цинкові добрива, осади стічних вод і повітряна пил промислового походження – основні джерела надходження антропогенного Zn в ґрунт.

Становлять небезпеку локальні, інтенсивні джерела забруднення цинком. До таких відноситься багато гірничодобувні комбінати, переробні залізородну і рідкіснометалева сировина [6]. У сховищах цих підприємств накопичується багато цинку, який легко вилуговується і забруднює воду і ґрунт. Свого часу багато ґрунтів було забруднено Zn в результаті роботи плавильних заводів з застарілої пірометалургічною технологією, коли викидалася маса пилу і диму, збагачених Zn і Pb. Відомо чимало прикладів забруднення ґрунтів цинком в результаті викидів металургійних заводів в Україні і за кордоном [13].

Форми Zn в забруднених ґрунтах встановлювали розрахунковим шляхом на основі даних про розчинність його сполук. Але зараз вчені використовують пряму ідентифікацію частинок цинку методом синхротронного рентгенівського аналізу. Цинк особливо зручно вивчати цим методом завдяки його високому кларку в ґрунтах. У воді можуть міститися розчинні сполуки цинку, часто це сульфати та хлориди. За розчинністю у воді цинк наближається до заліза та міді, але він рухливий у зв'язку з більшою розчинністю його оксидів і гідроксидів. Серед мінералів, до складу яких входить цинк, найпоширеніші у природі сульфід цинку (сфалерит) та смітсоніт, що містить до 65% цинку. Джерелами надходження цинку в води є океанічні залізо-магнієві структури та донні осади вулканічного походження. Значна кількість цинку надходить у водні об'єкти з техногенними забрудненнями. Важливі джерела надходження цинку у водні об'єкти – рудникові змивні води та стічні води гальванічних цехів, виробництв паперу, лаків і фарб, хімічних засобів захисту рослин, комбінатів кольорової металургії та теплових електростанцій, які працюють на кам'яному вугіллі. У воді цинк знаходиться у розчинній формі та у складі завислих частинок органічного і мінерального походження [23].

На території України родовища рідкісних металів розвідані з різним ступенем детальності. Більшість з виявлених родовищ є комплексними, деякі відносяться до категорії великих та унікальних, що можуть задовольнити не тільки потреби промисловості України, а й мати значний експортний потенціал. На жаль, руди цинку в Україні не видобуваються. Згідно даних ДКЗ України, виявлено 3 комплексних родовища свинцю та цинку: Мужіївське, Берегівське і 1-е комплексне Пержанське родовище цинку (рис. 1.1).



Рисунок 1.1- Мінерально-сировинна база цинку та свинцю України

Цинкові родовища руди широко поширені у всьому світі. Цинкові руди добуваються більш ніж в 50 країнах. Китай, Австралія, Перу, Європа і Канада – лідери з видобутку цинку в світі. У рудах цинк зазвичай є сусідом зі свинцем і іншими металами, включаючи мідь, золото і срібло. Світові ідентифіковані запаси цинку на Землі становлять близько 1900 млн. тон, резерви (ідентифіковані і доступні для видобутку) – приблизно 250 млн. тон. Найбільші запаси цинку знаходяться в Австралії (22,4% від загальної кількості) і Китаї (17,2%). За підсумками перших 5 місяців 2020 року світовий обсяг видобутку цинку склав 4,84 млн тон, що на 6,7% менше порівняно з аналогічним періодом минулого року (рис. 1.2)

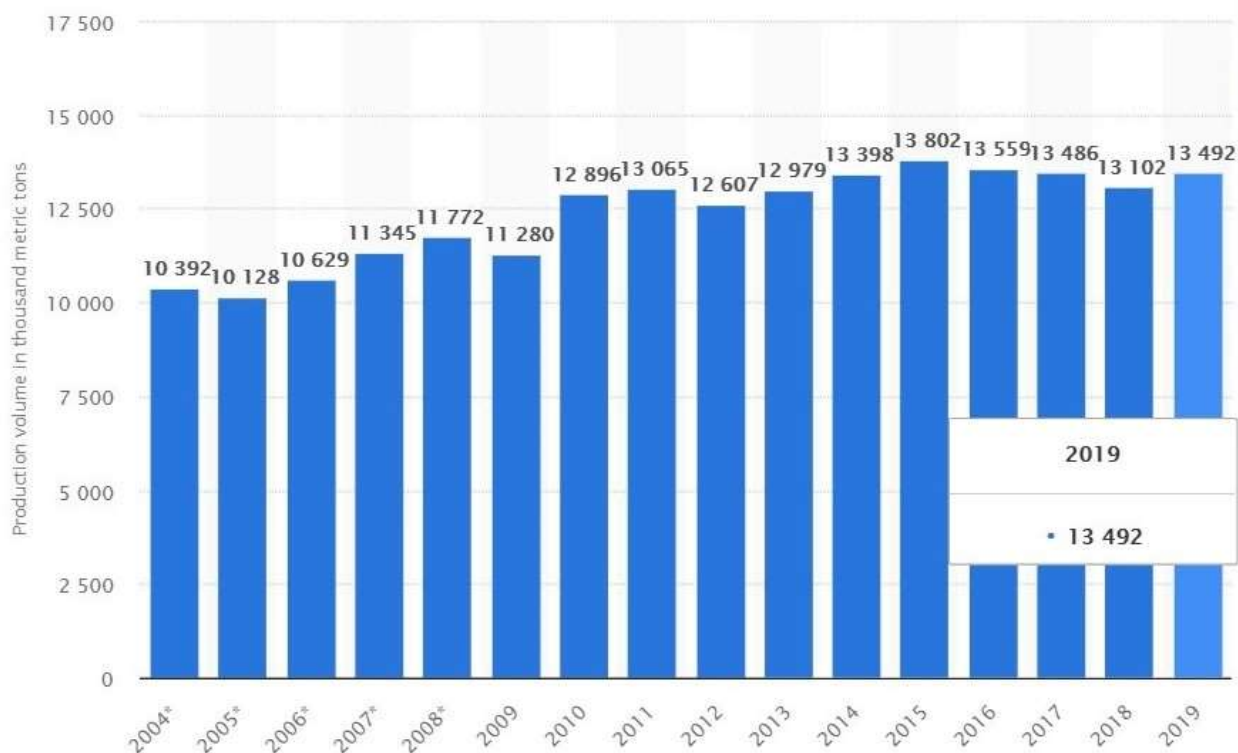


Рисунок 1.2. Світові обсяги видобутку цинку

Зниження в основному було пов'язано з припиненням робіт на великих цинкових рудниках в країнах Латинської Америки через введення карантинних заходів. Видобуток цинку в Болівії зменшився на 43% (до 130 тис. тон), Перу на 29% (до 399 тис. тон), Мексиці на 1,8% (до 268 тис. тон). У Китаї видобуток скоротився на 1,8%, до 1,66 млн тон. При цьому зросла залежність від імпортової сировини (цинкового концентрату), велика частина якого постачається з Австралії. З огляду на напруженість в торгових відносинах між двома країнами, це може підштовхнути китайських компаній до залучення додаткових інвестицій в розвиток власних цинкових родовищ. За оцінкою S&P Global Market Intelligence, станом на 25 червня 2020 року, пандемія коронавірусу призвела до тимчасової зупинки 43 гірничодобувних підприємств в 16 країнах світу, що займаються видобутком міді і цинку. Внаслідок цього недоотриманий дохід компаній галузі попередньо склав близько \$ 4 млрд. До трійки найбільш постраждалих країн увійшли Перу, Болівія і Панама.

Компанія-лідер в світовій гірничодобувній галузі – Glencore – за підсумками 1 півріччя 2020 року виробила 465,2 тис. тон цинку в концентраті, що на 4% більше ніж в аналогічному періоді 2019 року. Таке збільшення пов'язане в основному із зростанням видобутку на шахтах в Австралії і Канаді. Втрати у видобутку цинку в 2020 році, в результаті зупинок цинкових шахт через коронавірусну інфекцію та зниження вартості цинку, за різними оцінками, складуть від 300 до 500 тис. тон. Таким чином, світовий видобуток цинку в поточному році збільшиться всього на 1,8%, до 13,1 млн тон, про що свідчить дослідження УГМК.

В ґрунтах розрізняють водорозчинні, обмінні, легкорозчинні (нетіснозв'язані), кислоторозчинні, фіксовані і міцнофіксовані форми цинку. Розчинність і доступність цинку для рослин залежить від вмісту глинистих мінералів і гідроксидів заліза і алюмінію, а також від рН-середовища. Основною і найбільш рухомою формою Zn вважається Zn^{2+} , однак у ґрунтах присутні й інші форми: $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ і $Zn_3(PO_4)_2$. Головні чинники, що контролюють рухомість Zn в ґрунтах, подібні з Cu (поглинається органічними і мінеральними колоїдами і глинистими мінералами ґрунтів), однак Zn^{2+} присутній в більш розчинних формах. У ґрунті кількість рухомого цинку рідко перевищує 1% його валового запасу.

Найбільш рухомий і біологічно доступний для рослин цинк – в кислих легких мінеральних ґрунтах. При цьому розчинність і доступність Zn в ґрунтах проявляє негативну кореляцію зі ступенем насиченості кальцієм і з вмістом сполук фосфору. Ці співвідношення можуть відображати вплив адсорбції, осадження та взаємодію між цими елементами. Слід пам'ятати, що зі збільшенням рН розчинність і доступність Zn з цинк-органічних комплексів знижується.

Процеси зв'язування Zn^{2+} в багатих на P_2O_5 ґрунтах, в ґрунтах з хорошою аерацією, що містять сполуки сірки, в ґрунтах, що мають підвищену кількість насичених кальцієм мінералів (алофан, імоголіт, монтморилоніт), а також водних

оксидів, мають важливе практичне значення щодо визначення доступності та виникнення дефіциту Zn для рослин.

1.2 Вміст цинку в агрохімікатах

Велику популярність серед українських аграріїв мають цинкові добрива, оскільки майже 60% ґрунтів України характеризуються низькою забезпеченістю рухомими формами цинку (в середньому 0,2–0,3 мг/кг ґрунту), що обмежує потенціал врожайності багатьох сільськогосподарських культур. Але навіть за достатньої кількості рухомого цинку в ґрунті ціла низка чинників заважає рослинам повноцінно засвоїти наявний цинк із ґрунту. Це, насамперед, низька температура ґрунту, високий рівень рН, вапнування або високий вміст карбонатів, ущільнений ґрунт і низький вміст органічної речовини, що можуть знижувати рухомість та засвоюваність цього елемента кореневою системою. Найчастіше нестача цинку для рослин проявляється на піщаних, слаболужних або близьких до нейтральних і карбонатних ґрунтах, де вміст рухомих форм цього елемента, у зв'язку з осадженням його у вигляді карбонатів, досить незначний. Фізіологічне значення цинку для рослин дуже широке. Під впливом цинку активується синтез цукрів і крохмалю, збільшується загальний вміст вуглеводів, білкових речовин, аскорбінової кислоти і хлорофілу, підвищуються посухо-, жаро- і холодостійкість рослин. Цинк входить до складу окисно-відновних, антиоксидантних ферментів та багатьох білків. Цей метал також впливає на стабільність клітинних мембран, запилення та життєздатність насіння. Найчутливіші до нестачі цинку кукурудза, бобові, хміль, цибуля, сорго, льон, плодови, цитрусові культури та виноград. З польових культур цинкова нестача найчастіше виявляється на кукурудзі у вигляді міжжилкового пожовтіння починаючи від основи листка. Край листа, кінчик і центральна жилка залишаються зеленими. Ознакою цинкового голодування у бобових (квасоля, соя) є наявність хлорозу на листках, іноді асиметричний розвиток листкової пластинки.

Цинк присутній в ґрунтах різних типів, широко поширений в природі. Є компонентом (діючою речовиною) комплексних і мікродобрив, додається в мінеральні добрива [16]. Використовується в якості основного добрива, для передпосівної обробки насіння, некореневого обприскування посівів. Ефективність цинкових добрив визначається кількістю рухомого цинку в ґрунті. Встановлено, що при утриманні рухомого цинку менше 1 мг/кг врожайність кукурудзи при позакореновому підживленні та обробці насіння цинком підвищилася з 4,7 до 5,3 т/га. Однак при вмісті цього ж елемента понад 3 мг / кг прибавки врожайності не було. Забезпеченість ґрунту рухомим цинком – це показник засвоєності [18]. На кислих ґрунтах внесення цинкових добрив ефекту не дає. Найкращі результати встановлені на слабокислих і нейтральних ґрунтах. Максимальний ефект спостерігається на ґрунтах з рН5,6-7. Найбільшу ефективність цинкові добрива показують на дерново-карбонатних, перегнійно-карбонатних, каштанових ґрунтах. Крім того, доцільно внесення цих добрив на сірих і чорноземах ґрунтах [20]. Кислі дерново-підзолисті і торф'яно-глейові ґрунти містять, як правило, досить цинку і унесенні цинкових добрив не потребують. При зазначених ґрунтових умовах підживлення цинковими добривами впливають на рослини в такий спосіб:

✓ Кукурудза – при обробці насіння і позакореневого підживлення підвищується врожайність.

✓ Жито, овес, яра пшениця – врожайність збільшується, підвищується продуктивність колоса, зменшується співвідношення зерна і колоса. При цьому соломина коротшає, а маса зерна збільшується. Підвищується вміст у зерні фосфору і знижується – калію.

✓ Салат – врожайність збільшується на 17-47%, цинк сприяє накопиченню аскорбінової кислоти і хлорофілу, а також збільшення вмісту сирого протеїну і цинку.

✓ Конюшина – крім збільшення врожайності, спостерігається збільшення рівня протеїну, аскорбінової кислоти, хлорофілу.

- ✓ Цукрові буряки (коренеплоди) – збільшується врожайність і вміст цукру.
- ✓ Качани капусти, ріпки цибулі – збільшується врожайність і вміст цукру.
- ✓ Персик – висота сіянців збільшується, подовжується листова пластинка.
- ✓ Вишня – при обприскуванні в період цвітіння і повторно через 14 днів не тільки значно збільшується врожайність, але і на 7-10 днів прискорюється дозрівання, збільшується розмір плодів, підвищується цукристість, кислотність зменшується.
- ✓ Яблуня – при внесенні цинкових мікродобрив у ґрунт збільшується приріст пагонів, покращується хімічний склад і лежкість яблук сорту «антонівка».
- ✓ Суниця – внесення в ґрунт цинкових добрив призводить до збільшення врожайності, підвищенню цукристості ягід.
- ✓ Виноград – збільшується врожайність, цукристість ягід.

Позитивно впливає цинк на врожайність цілого ряду овочевих культур: томатів, огірків, капусти та інших. Однак треба зазначити, що важливим фактором, що визначає ефективність застосування цинкових добрив, є ступінь забезпеченості рослин іншими елементами живлення. Встановлено, що підвищений рівень азоту і фосфору призводить до цинкової нестачі у рослин.

Цинк швидко і міцно фіксується ґрунтово вбирним комплексом, тому перевагу в застосуванні цинкових добрив слід надавати передпосівній обробці насіння і позакореневим підживленням.

Відомо, що існують дві основні групи джерел цинку в добривах: неорганічні (переважно це сульфат цинку, але також використовують оксид цинку, аміакати та інші сполуки) й органічні сполуки (комплекси і хелати цинку). Вони різняться за швидкістю дії, ціною й ефективністю. Відповідно, форму добрива слід обирати відповідно до того, у якій нормі та в який строк і спосіб планується внесення.

Джерела цинку можуть бути внесені самостійно (у порошкоподібному, гранульованому або рідкому вигляді), у складі гранульованих (введені до їх складу під час гранулювання або нанесені на поверхню) та рідких комплексних добрив.

Найбільш популярним і економічно виправданим джерелом цинку в сільському господарстві є сульфат цинку. Саме його найчастіше обирають для внесення у високих нормах для підвищення вмісту доступного цинку в ґрунті. Норми внесення зазвичай розраховані на забезпечення не лише культури цього року, а й кількох наступних у сівозміні.

Хелати цинку загалом більш ефективні на одиницю діючої речовини, ніж неорганічні джерела, тому рекомендована норма їх внесення у ґрунт часто становить $1/3$ – $1/5$ від неорганічних джерел. Передусім хелати цинку застосовують для додавання до рідких стартових добрив і для проведення позакореневих підживлень. Вибір форми цинкового добрива залежить також від характеристик ґрунту: так, оксиди і карбонати цинку не слід застосовувати на ґрунтах з рН понад 7, оскільки їх розчинність і доступність за таких умов дуже обмежена.

Для припосівного внесення і листового підживлення слід обирати швидкодіючі добре розчинні джерела цинку. І наостанок слід звернути увагу на необхідність врахування взаємодії між внесеним цинком та іншими елементами, насамперед – з фосфором. Адже численними польовими дослідженнями було доведено, що високі норми Р добрив (або високий вміст фосфору в ґрунті) без достатнього рівня доступного для рослин цинку можуть знизити поглинання цього елемента коренями, спричинити його дефіцит і відтак знизити ріст рослин та врожайність. При цьому можлива і протилежна ситуація: надмірні дози внесеного цинку на ґрунтах із низьким вмістом фосфору можуть спричиняти дефіцит фосфору для рослин.

Отже, поряд з азотом, фосфором, калієм і сіркою, цинк має увійти до «великої п'ятірки» елементів, що потребують нагальної уваги в інтенсивних технологіях вирощування всіх, а не лише чутливих до цинку культур.

Адже за зміни клімату цинк відповідає за два процеси в розвитку рослини: толерантність до стресів і ефективне використання вологи.

1.3. Роль цинку для рослин

Фізіологічне значення Zn для рослин дуже широке. Під впливом цинку активується синтез цукрів і крохмалю, збільшується загальний вміст вуглеводів, білкових речовин, аскорбінової кислоти і хлорофілу, підвищуються посухо-, жаро- і холодостійкість рослин. Цинк є компонентом дихальних ферментів у рослин. Він посилює процеси запліднення. Цинк бере участь в утворенні хлорофілу та визначає стійкість зв'язку хлорофілу з білком, запобігаючи передчасному його розпаду. В цілому, близько 2800 білків залежать від оптимального забезпечення рослин цим елементом. Цинк впливає на процеси засвоєння елементів мінерального живлення, а саме на поглинання кореневою системою і транспорт у надземні органи рослин. Цинк посилює поглинання рослинами бору, міді, але зменшує надходження калію, заліза і марганцю, та кадмію і свинцю, регулює обмін фосфору.

Роль цинку в утворенні ауксинів та темпи росту рослин є незаперечною: підвищуючи активність триптофансинтетази, Zn визначає синтез амінокислоти триптофану (попередника ауксину). Встановлено роль цинку на синтез білка та на активність РНКаз. Він є складовою багатьох ферментів, виконує важливу роль в окисно-відновних реакціях, бере участь в регулюванні утворення АТФ.

Zn також виконує структурну функцію, як найважливіший мікроелемент, що впливає на стабільність клітинних мембран. В результаті Zn-дефіциту підвищуються проникність мембран кореневої системи, що супроводжується викидом ексудатів (фосфору, амінокислот та вуглеводів), які підвищують рівень зараженості хворобами, оскільки є живленням для патогенних мікроорганізмів.

Крім основних функцій метаболізму рослин, Zn впливає на запилення та життєздатність насіння. Шляхом детоксикації токсичних радикалів кисню пом'якшує біотичні та абіотичні навантаження, такі як патогенний тиск, посуха, спека, низькі температури та висока інтенсивність освітлення.

У рослинах цинк знаходиться в двовалентній формі у вигляді вільного іона Zn^{2+} або в складі комплексів з органічними сполуками. Цинк відіграє важливу роль в азотному, вуглецевому і фосфорному обміні, сприяє синтезу нуклеїнових кислот і білка. Входить до складу більш ніж 200 ферментів (лужної фосфатази, алкоголь- і лактатдегідрогенази і т. д.). Активує карбоангідразу, каталізують реакцію дегідратації в процесі фотосинтезу [13]. Підживлення цинком сприяє збільшенню вмісту ауксинів в тканинах і активує ріст клітин. Цинк сприяє підвищенню стійкості рослин до стресових впливів [16]. При нестачі цинку в рослинах накопичуються редукуючий цукор, небілкові сполуки азоту, органічні кислоти, зменшується вміст сахарози і крохмалю, порушується синтез білка. Дефіцит цинку призводить також до порушень фосфорного обміну. Крім того, у рослин різко зменшується мітотична активність клітин кореневої меристеми, порушується розтягнення і диференціація клітин, збільшується число хромосомних аберацій. У листі при нестачі цього елемента пригнічується швидкість ділення клітин мезофіла, що призводить до морфологічних змін листя. Найбільш характерна ознака цинкового голодування – затримка росту міжвузлів і розвиток розетковистості листя. Стійкість рослин до важких металів прийнято розглядати як здатність переносити їх дію в підвищених, токсичних концентраціях [18]. Стійкість рослин до важких металів, зокрема до цинку, може досягатися двома основними шляхами:

- 1) запобіганням (обмеженням) проникнення важких металів в клітину, в результаті чого рослина уникає їх токсичної дії на внутрішньоклітинні процеси;
- 2) запуском внутрішньоклітинних механізмів стійкості.

Рослини поглинають хімічні елементи у більшості випадків вибірково, відповідно до власних біологічних особливостей. Однак безбар'єрна акумуляція характерна для тих рослин, які засвоюють хімічні елементи пропорційно їх концентрації у живильному середовищі. Такими рослинами є невелика кількість груп мохоподібних і лишайників, а також окремі анатомічні частини більшості бар'єрних рослин – корені трав'янистих, кущових і дерев'яних рослин. Серед трав'янистих рослин для очищення ґрунтів від цинку може бути застосована

кульбаба лікарська (*Taraxacum officinale*) [6, 7]. Однак найбільш ефективно поглинає *Arabidopsis thaliana* з сімейства капустяних [8, 9], що під час поглинання не зменшує концентрацію цинку у ґрунті, а зберігає його незмінною, не інактивує важкі метали, а накопичує їх у власних тканинах. Ці рослини можуть зростати на непридатних для більшості рослин ґрунтах і мають здатність асимілювати до складу свого листа до 2,2 % цинку (якщо враховувати суху масу).

У науковій літературі відзначено, що в більшості випадків вдається встановити пряму пропорційну залежність між вмістом хімічних речовин у живильному субстраті та рослині. Але їх надходження до рослинного організму носить не схоластичний характер, а регулюється фізіологічними бар'єрами біохімічної природи. Поглинання хімічних речовин сповільнюється під впливом механізмів бар'єрної функції кореня, таких як: реактивних центрів апопласта кореня, клітинної стінки, компартаментації у вакуолях клітин, що зупиняє акропетальне переміщення токсичних елементів. Виявлено важливу роль металопротеїнів у забезпеченні бар'єрної функції вегетативних органів.

Встановлено, що поглинання хімічних речовин рослинами – процес, який регулюється організмом залежно від характеру будови та хімічного складу клітинних оболонок. Мембрани рослинних клітин є біокаталітично активними і цим забезпечується направлений перенос речовин. Надходження хімічних речовин в рослини може відбуватись апоплазматичним та симплазматичним шляхом. Апоплазматичний шлях забезпечується за рахунок вільного простору клітинних оболонок за принципом дифузії та потоку води з розчиненими в ній речовинами. За рахунок такого шляху в рослину можуть потрапляти випадкові, непотрібні для нормального метаболізму елементи. Вірогідність надходження в рослину хімічних елементів підвищується з збільшенням їх вмісту в ґрунтовому розчині. Симплазматичний шлях носить вибірковий характер, надходження хімічних речовин відбувається в симплазмі між клітинами за рахунок плазмодесми. У вегетативні органи рослин хімічні речовини надходять переважно апоплазматичним шляхом, у репродуктивні – симплазматичним. Біологічний фільтр симплазми рослин захищає її від неконтрольованого

накопичення хімічних речовин. Тому найбільш високий вміст хімічних речовин спостерігається переважно в кореневій системі рослини, менша їх кількість нагромаджується у стеблах і листях, насінні і коренеплодах. Провідна система рослин, представлена ксилемою і флоемою, забезпечує різні шляхи надходження метаболітів. Ксилемою хімічні речовини за рахунок апоплазматичного шляху можуть надходити до органів рослин, концентрація елементів буде залежати від об'єму провідних судин ксилеми та концентрації хімічних речовин в розчині, які знаходяться в судинах. Таким, чином блокування надходження хімічних речовин в генеративні органи рослин пов'язано із захисною їх функцією, адже їх транспортування відбувається у вегетативних органах (коріння, стебло) через провідну систему рослин – ксилему і флоему, безпосередньо впливаючи на проникність клітинних мембран.

Колообіг речовин в рослині здійснюється через її кореневу систему і надземну частину у вигляді мінеральних солей, органічних речовин, потоку іонів і обміну води. Елементи, здійснюють катіонний обмін, потік яких відбувається в середину клітини проти електрохімічного градієнта, включаючи механізм активної сорбції. Транспортування катіонів через ксилему і флоему обумовлює їх розподіл в органах рослини.

На толерантність рослин до токсичних речовин впливає їх забезпеченість елементами живлення, фаза росту, глибина проникнення коренів, тривалість вегетаційного періоду. Зміна таких умов вирощування рослин як освітленість, вологість і температура впливає на рух та трансформацію токсичних речовин у ґрунтового середовищі та рослинах, а також на взаємодію між речовинами та рослиною.

Безліч різноманітних факторів, які впливають на поглинання рослинами хімічних елементів, можна розділити на дві основні групи — фізіологічні та екологічні. Перша група — "внутрішні фактори" — визначає залежність хімічного складу рослин від їх родової і видової належності, морфології, стадії розвитку і т.д. Друга група — "зовнішні фактори" — визначає його залежність

від фізико-хімічних особливостей ґрунтів і ґрунтоутворюючих порід, ґрунтових розчинів і підземних вод.

Загальний вміст хімічних елементів в ґрунтах не дає уявлення про те, яка їх кількість може бути засвоєна рослинами. Для того, щоб вони могли їх засвоювати, хімічні елементи повинні бути: у рухомій, тобто в іонній або іншій комбінованій формі, яка може бути вилучена з ґрунту водною екстракцією; у формі легкозамінних іонів в органічних або неорганічних іонообмінних комплексах, які піддаються екстракції нейтральними солями; у формі зв'язаних іонів в обмінних комплексах, які екстрагуються слабкими кислотами; в органічних і органомінеральних комплексах в формі, яка може бути вилучена сильними кислотами; у складі осадів оксидів або солей, з яких вони вилучаються сильними реагентами; фіксованими у вторинних (гіпергенних) мінералах.

Доступність для рослин хімічного елемента, присутнього в ґрунті в кожній з перерахованих форм, залежить від складу і кількості глинистих мінералів та органічної речовини, його лужно-кислотних і окисно-відновних властивостей, а також фізико-хімічних властивостей елемента і його сполук.

Надходження хімічних елементів в організм рослин також може здійснюватися за рахунок активного контакту коренів з частками і мінералами ґрунту шляхом, так званого контактного поглинання. Сутність його полягає в обміні виділених коренями рослин іонів водню органічних кислот на іони металів. Інтенсивність поглинання рослинами іонів металів з твердої фази може змінюватися в сотні і тисячі разів. Залежить вона від фізико-хімічних властивостей ґрунту (типу і гранулометричного складу, вмісту органічних речовин, рН та ін.) і особливостей рослини (морфо-анатомічних, фізіолого-біохімічних тощо). Практикою встановлена відсутність прямої залежності між вмістом хімічних елементів в рослинах і їх концентрацією в живильному середовищі. Особливо це характерно для мікроелементів.

О.П. Виноградов [4] виділяє два типи транслокації:

а) групове, коли всі рослини в межах провінції з високим вмістом металу в ґрунтах накопичують його в підвищених кількостях;

б) селективне видове, або, частіше, родове, коли окремий вид або рід рослин завжди, в самих різноманітних умовах вирощування, містить підвищену кількість певного металу в порівнянні з іншими видами (родами); так, широко відома галмейна флора, яка активно концентрує цинк, астрагали, які селективно накопичують селен, та ін.

В разі групового накопичення висока концентрація токсичних елементів в ряді випадків приводить до зміни морфології рослин, а іноді і до їх загибелі. Ця властивість знайшла застосування під час пошуків мінеральної сировини геоботанічними методами.

Механізм надходження хімічних елементів в рослини, в тому числі токсичних елементів, важких металів і радіонуклідів, пояснює система бар'єрно-безбар'єрного накопичення, науково обгрунтована А.Л. Ковалевським [5]. Сутність її в тому, що рослини поглинають хімічні елементи вибірково у відповідності до їх біологічних особливостей, вироблених тривалою еволюцією і закріплених біохімічними механізмами.

Безбар'єрна аккумуляція характерна для тих рослин, які засвоюють хімічні елементи пропорційно до їх концентрації в живильному субстраті.

Бар'єрний тип накопичення властивий рослинам, здатним захищатися від надлишкового надходження токсичних елементів у власні тканини у випадку високого вмісту їх хімічних сполук у живильному середовищі. За цих обставин у одних і тих же рослин бар'єрний тип поглинання в певних органах може супроводжуватися безбар'єрним в інших. У разі бар'єрного накопичення токсичної дії звичайно не спостерігається, а на аномаліях вмісту токсичних елементів в ґрунтах всі активні органи рослин (листя, квіти) мають обмінний тип транслокації.

До безбар'єрних відносяться невелика кількість груп мохоподібних і лишайників, а також окремі анатомічні частини більшості бар'єрних — корені трав'янистих, кущових і деревних рослин, зовнішні шари кори стовбурів дерев і деякі інші.

Для кількісної оцінки надходження токсичних мікроелементів з ґрунту в рослинність найчастіше застосовують коефіцієнт біологічного накопичення (Кн), який визначається співвідношенням вмісту металу в одиниці маси акцептора (рослини в перерахунку на її золю) і донора (ґрунту):

1.4. Небезпека цинку для мікроорганізмів

У природних умовах переважна більшість мікроорганізмів живе, розмножується і проявляє різного роду біохімічну активність, прикріплюючись до мінеральних частинок ґрунту, донних відкладень водойм, коріння або наземної частини рослин.

Останнім часом важкі метали стали пріоритетними речовинами-забруднювачами довкілля. До 90% їхньої кількості, що потрапляє у навколишнє середовище з викидами промислових підприємств і автотранспорту, акумулюється ґрунтом [1, 17]. Найбільш чутливими до зміни факторів навколишнього середовища, у тому числі й до дії важких металів, як відомо, є мікроорганізми. Вплив важких металів на бактеріальну клітину проявляється на двох рівнях: перший пов'язаний із нестачею металів у середовищі, що призводить до порушення функціональної діяльності ферментів бактеріальних клітин; другий зумовлений токсичною дією надлишкової їх кількості, що інактивує ферменти, перш за все, мембранозв'язані. Причини інактивації ферментів можуть бути різними. Метали можуть зв'язуватися з активним центром, витіснити інші метали та змінювати конформацію білкової молекули ферменту. У багатьох випадках іони важких металів викликають порушення бар'єрної функції плазматичної мембрани бактеріальної клітини, що відображається на значенні трансмембранного потенціалу [4, 6, 11, 16]. Найбільший інтерес становлять насамперед ті метали, які найширше використовуються у виробничій діяльності й у результаті нагромадження в навколишньому середовищі становлять серйозну небезпеку з огляду на їх високу біологічну активність і токсичні властивості. До них належать залізо, свинець, ртуть, кадмій, цинк, нікель, мідь [1, 5, 6, 16]. Цинк потрапляє у природні води зі

стічними водами гірничо-збагачувальних комбінатів та гальванічних цехів, виробництв пергаментного паперу, мінеральних фарб, віскозного волокна й ін. У воді перебуває в іонній формі або у формі мінеральних та органічних комплексів. Іноді зустрічається в нерозчинній формі: у вигляді гідроксиду, карбонату, сульфїду й ін. [1]. Цинк належить до числа активних мікроелементів, що впливають на ріст і нормальний розвиток організмів. Він є кофактором багатьох ферментів: алкогольдегідрогенази, гліцеральдегід-3-фосфатдегідрогенази, альдолази, фосфоліпази А, активатором металоферментних комплексів: аргінази, амінопептидази, гістидиндезамінази, енолази, карбоксилази та ін. Іони цинку утворюють комплекси з білками, нуклеїновими кислотами, амінокислотами, АТФ, цукрами, вітамінами, антибіотиками [4, 17]. Але в надмірно високих концентраціях цинк пригнічує ріст, дихання та спороутворення у грибів, кон'югацію у бактерій, процеси нітрифікації у ґрунті. Промислові викиди оксидів цинку гальмують розклад ґрунтової органіки, знижують інтенсивність процесів ґрунтового дихання та мінералізації фосфору, зменшують чисельність угруповань грибів, еубактерій і актиноміцетів [17].

Важкі метали надають токсичну дію на мікроорганізми. Катіони важких металів легко взаємодіють з різними групами в складі багатьох органічних сполук, утворюючи комплекси з гідроксильними, карбоксильними, фосфатним і аміногрупами, а також ковалентні зв'язки з сульфгідрильними групами білків. Таким чином, токсична дія важких металів носить неспецифічний характер, тому вони здатні з'єднуватися з білками, нуклеотидами, коферментами, фосфоліпідами, тобто практично з усіма типами речовин, що беруть участь в метаболізмі клітин. Крім того, взаємодіючи з угрупованнями активного центру ферментів мікроорганізмів або заміщаючи в них окремі іони [15].

Щодо антропогенного впливу на біоту, слід згадати, що багато металів в мікроконцентраціях необхідні для життєдіяльності ґрунтової біоти (Zn, Cu, Mn, Co, Cr і ін.), однак у великих концентраціях вони стають токсичними, а ряд

металів високотоксичні в малих концентраціях (Ag, Pb, Hg, Cd і ін.) і можуть, так чи інакше, впливати на біоценози.

Дефіцит Zn призводить до порушення багатьох біохімічних процесів бактерії, а надлишковий рівень концентрації Zn надає токсичну дію на патогенні бактерії [2]. Забруднення ґрунту Zn призводить до зміни структури грибних спільнот, що виражається зазвичай в зниженні видового різноманіття, домінуванні видів грибів, толерантних до металів.

Встановлено, що прояв токсичного впливу Zn на мікроскопічні гриби різноманітний. Іони Zn в концентрації більше 50 і 100 мкг/мл відповідно надають летальну дію на види роду *Penicillium*. Доведено, що Zn в концентрації близько 10 мг/кг є есенціальним елементом для синтезу афлатоксинів *A. parasiticus*, а додавання його в середовище зростання *A. flavus* стимулює токсичну дію.

1.5. Роль цинку для організму людини

Він сконцентрований у кожній клітині організму людини, без нього підшлункова залоза не виробляє гормон інсулін, слабне імунітет, старіє шкіра і весь організм. Мова йде про цинк – другий, після заліза, найпоширеніший за вмістом, мінерал організму людини. Цинк не накопичується в організмі, а тому його необхідно регулярно отримувати разом з їжею. Його дефіцит може стати причиною серйозних фізіологічних порушень. Організм потребує цинк щодня. Вміст цинку в нашому організмі дуже малий, всього 1,5 г у жінок та 2,5 г у чоловіків, і знаходиться він майже весь всередині клітин, які його постійно використовують. Цинк активує ферменти, які запускають синтез багатьох інших білків, утворення та ріст клітин. Спеціального «депо» для зберігання цинку в організмі немає, тому як тільки його в нашому раціоні стає мало, відразу розвиваються симптоми дефіциту. Ми втрачаємо цинк щодня при перетравленні їжі, з потом, ростом волосся, злущуванням шкіри. Як проявляється дефіцит цинку.

Нестача цинку може зменшити відчуття смаку та запаху, стати причиною розшарування нігтів, появи на них білих плям, захворювань простати, безпліддя,

підвищення рівня холестерину, погіршення нічного зору, схильності до інфекцій, застуди та грипу, захворювань шкіри, анемії, повільного загоєння ран.

Причини дефіциту. Можливі при інтенсивних заняттях спортом, вагітності, веганстві та при хронічних запальних захворюваннях кишечника. Суттєві втрати цинку виникають при низькокалорійних дієтах з дефіцитом білка, постійному вживанні бездріжджового хліба (в дріжджовому хлібі фітин руйнується дріжджами), голодуванні, кишкових інфекціях, стресових ситуаціях, пов'язаних із травмами, опіками, при запальних захворюваннях кишечника, коли цинк повноцінно не засвоюється, при підвищеному рівні цукру в крові та захворюваннях печінки.

Що робить цинк в організмі людини. Варто наголосити, що достатній вміст цинку в раціоні — необхідна умова здоров'я та хорошого самопочуття. Цинк сприяє утворенню нових клітин, відновленню тканин. При дефіциті цинку організм погано росте, ушкоджені тканини погано загоюються. Особливо важливий цинк при станах, при яких порушується живлення тканин, наприклад, при цукровому діабеті, запаленнях слизових оболонок та шкіри. Активує понад 200 ферментів, які необхідні для перетравлення та засвоєння їжі (білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, мінералів). Стабілізує структуру ДНК і РНК, молекул, на яких «зберігається» вся генетична інформація про організм, тобто робить їх менш вразливими до ушкоджень та поломок, зменшує ризики мутацій і необхідний для роботи багатьох генів. Входить до складу найпотужнішого фермента-антиоксиданта супероксиддисмутази, який виробляється в печінці і необхідний для очищення організму від токсинів (детоксикація).

Допомагає синтезувати білок колаген, який забезпечує пружність шкіри, покращує стан суглобів, зв'язок, зменшує ризик травм при фізичних навантаженнях, сприяє меншій ранковій скутості.

Необхідний для синтезу гормону інсуліну підшлунковою залозою та переносу глюкози у всі клітини тіла, допомагає захистити кровоносні судини та нервові волокна від пошкоджень.

У чоловіків потрібний для синтезу гормону тестостерону і роботи статевих залоз. При дефіциті розвиваються статеві слабкість та безпліддя.

У жінок сприяє нормальній циркуляції жіночих гормонів естрогенів, зменшує імовірність порушення функції яєчників, менструального циклу і безпліддя.

Спільно з вітамінами А та С запобігає розвитку імунодефіцитів, сприяє нормальній імунній відповіді організму на інфекції, підвищує стійкість до стресів та інфекційних захворювань.

Покращує нашу здатність відчувати запах та смак.

Пригнічує запальні процеси в організмі, особливо важливий для людей похилого віку, в яких є підвищена потреба в цинку.

Відіграє важливу роль у здоров'ї мікрофлори кишківника. Відомо, що стан мікрофлори відображається на роботі всього організму. Цинк прискорює регенерацію слизової оболонки кишківника та сприяє зменшенню її проникності для токсинів, знижує рівень запалення.

Зменшує схильність до алергій та аутоімунних порушень, ефективний при сезонних алергічних ринітах, сприяє полегшенню дихання.

Має нейропротекторні властивості, тобто захищає клітини нервової системи від різних ушкоджень, покращує когнітивні функції (пам'ять, концентрацію уваги), знижує ризик нейродегенеративних порушень, сприяє позитивному настрою. Це відбувається, зокрема, і за рахунок збільшення вмісту особливо цінного білка — нейротрофічного фактору росту (BDNF).

Покращує якість сну та сприяє збільшенню тривалості сну, відчуттю бадьорості після сну.

Допомагає шкірі бути здоровою, зменшує прояви запалень (вугрі, дерматити, псоріаз), сприяє очищенню шкіри, набутті рівного кольору (при гіперпігментації). Захищає від шкідливого впливу сонячних променів, які є однією основних причин старіння і серйозних ушкоджень шкіри. Сприяє покращенню стану волосся, як за рахунок протизапальної, так і протимікробної

дії. Може збільшити щільність і міцність кісток за рахунок підвищення утворення кісткової тканини і запобігання її втраті.

1.6. Методи визначення цинку

Хімічні методи визначення важких металів в ґрунтах широко застосовуються в аналітичній практиці завдяки своїй доступності, досить високій чутливості та відтворюваності.

Загальний вміст цинку в ґрунті світу становить від 10 до 300 мг/кг, у середньому близько 50 мг/кг, і залежить від материнської породи, на якій він утворений. Магматичні породи зазвичай містять більше цинку, ніж осадові [6]. Основний метод визначення цинку в ґрунті є в амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Амонійно-ацетатний буферний розчин з рН 4,8, маючи високу буферну ємність, забезпечує стабільність реакції середовища при вилученні мікроелементів із різних типів ґрунтів, в тому числі карбонатних і засолених. За своїм складом і кислотним властивостям він не є агресивним і має розчинну здатність, близьку до розчинної здатності корневих систем рослин [12].

У воді цинк визначається дітізоновим методом (колориметричний метод). Метод заснований на утворенні забарвленого в червоний колір сполук цинку з дітізоном з подальшим витяганням дітізоната цинку в шар чотирихлористого вуглецю (при рН 4,5-4,8). Чутливість методу складає – 5 мкг/дм³ [24]. У рослинах цинк не зазнає валентних змін, його переважаючими формами є низькомолекулярні комплекси, металопротеїди, вільні іони та нерозчинні форми, пов'язані з клітинними стінками. Цинк може зв'язуватися в клітині, утворюючи комплекси з органічними лігандами або фосфором. Залежно від типу рослини, від 58 до 91% цинку в рослині міститься у водорозчинній формі (низькомолекулярні комплекси та вільні іони), яка вважається найбільш фізіологічно активною [25].

Дослідження елементного складу рослин проводиться методом атомно-емісійної спектроскопії з фотографічною реєстрацією на приладі.

Висновки до розділу: Цинк у рослинах активує дію ферментів, входить до складу ферментативних систем, що беруть участь у диханні, синтезі білків та ауксинів, підвищує тепло-, посухо- і холодостійкість рослин, має важливу роль у регулюванні процесів росту. Винос цинку з урожаєм польових культур коливається від 50 г до 2 кг/га. Ознаки дефіциту переважно локалізовані. На листках з'являються хлороз, пожовтіння і плямистість, що переходить іноді і на жилки. Ознаки швидко поширюються. При великій нестачі з'являється некроз. Ріст пригнічується, проявляється асиметричність листя, укорочене міжвузля, мілке листя. Листя бувають згорнуті, тендітні й ламкі. Ріст коренів слабкий і уповільнений. Якщо рослина перебуває в стадії цвітіння, то суцвіття можуть перестати рости або навіть почнуть гинути, якщо вчасно не усунути цю проблему. Найбільш поширена причина дефіциту цинку – високий рН. Оптимальний діапазон рН для засвоєння цинку рослинами 5,3-5,8. Фактори, що впливають на доступність і засвоєння цинку рослинами, навіть при високому вмісті елемента в ґрунті – високі дози фосфорних і азотних добрив, вапнування, низька температура, ущільнений ґрунт, низький вміст органічної речовини. Доцільно застосування цинковмісних добрив в разі, якщо кількість рухомих форм цинку в ґрунті не перевищує 3 мг/кг (для мінеральних ґрунтів) або 10 мг/кг (для торф'яних ґрунтів). Разове внесення в ґрунт 20-30 кг/га сульфату цинку дозволяє забезпечити потребу рослин в цьому мікроелементі впродовж 4-5 років. Кількість добрив і періодичність їх внесення залежать від типу ґрунту. Надлишок цього хімічного елемента в ґрунті може призвести до надмірного накопичення у рослинах. Підвищення рухомого цинку в ґрунті може призвести до зниження якості сільськогосподарської продукції. Подальше поглинання рослинами цинку і подальше його накопичення впродовж харчового ланцюга є потенційною загрозою здоров'я для людського та тваринного організму.

Накопичення цинку в ґрунті є небезпечним тому, що ґрунти дуже повільно самоочищаються. У зв'язку з цим виникає серйозна деградація українських ґрунтів.

РОЗДІЛ 2. УМОВИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Процеси мобільності цинку у ґрунті досліджено на прикладі чорнозему опідзоленого (Хмельницька область) та чорнозему типового (Київська область). Зразки ґрунту відбирали на перелогових ділянках з шару 0-20 см. Відбір зразків ґрунту здійснювали згідно ДСТУ ISO 10381-1:2004, ДСТУ ISO 10381-2:2004.

Мобільність цинку під впливом добрив досліджено на прикладі чорнозему опідзоленого (ТОВ «Довіра», Хмельницька область) та чорнозему типового (ВП НУБіП України «Агрономічна дослідна станція», Київська область). Зразки ґрунту відібрано з шару 0-20 см. Відбір зразків ґрунту здійснювали у згідно ДСТУ ISO 10381-1:2004, ДСТУ ISO 10381-2:2004. Агрохімічна характеристика досліджуваних ґрунтів наведена у таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Характеристика досліджуваних ґрунтів за агрохімічними показниками

Назва	% гумусу	рН	мг-екв на 100 г ґрунту		Ступінь насиченості основами, %	Рухомі форми в мг на 100 г ґрунту	
			Гідролітична кислотність	Сума увібраних основ		K ₂ O	P ₂ O ₅
чорнозем типовий малогумусний середньосуглинковий	3,01	6,95	2,21	14,20	86	8,2	8,3
чорнозем опідзолений слабкозмитий середньосуглинковий	3,82	6,7	2,7	16,00	75	8,6	14,5

Товариство з обмеженою відповідальністю «Довіра» знаходиться у Лісостеповій зоні України. Адміністративне упорядкування Хмельницька область Красилівський район смт Антоніни. Загальна площа сільськогосподарських угідь складає 4278,6 га. Загальна кількість жителів смт

Антоніни близько 3 тис. чоловік. Переважає сільське населення. У господарстві розвинуті галузь рослинництва і галузь тваринництва. Ґрунт дослідного поля – чорнозем опідзолений слабкозмитий середньосуглинковий з глибоким заляганням ґрунтових вод (рис.2.1).



Рисунок 2.1 - Чорнозем опідзолений слабкозмитий середньосуглинковий.

Впродовж 2019-2020 рр. у господарстві застосовували таку систему удобрення:

мінеральні добрива: $N_{116}P_{60}K_{120}$ під озиму пшеницю

органічні добрива: Ґній 16 т/га

ВП НУБіП України «Агрономічна дослідна станція» впродовж 2019-2020 рр. використовували лише мінеральні добрива у дозі $N_{60}P_{60}K_{60}$.

Вміст цинку визначали хронопотенціометричним методом. Цей метод полягає у електрохімічному концентруванні на вимірювальному електроді іонів токсичних елементів із розчину проби та наступному їх електролітичному розчиненні при заданому опорі ланцюга, що регулює швидкість розчинення. Основними аналітичними функціями методу є час інверсії елементу, який при стандартизованих умовах концентрування та вимірювання прямо пропорційний його концентрації у розчині, та потенціал конверсії – якісна характеристика елементу. Чим менший вміст елементу у пробі, тим більше часу необхідний для його накопичення. Визначення масової частки рухомих форм токсичних елементів у розчині проби ґрунту здійснюють за методом добавки стандартного розчину іонів елементу.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Фактори, що визначають мобільність Zn у ґрунті

До чинників, які впливають на доступність і мобільність цинку в ґрунті, відносяться:

1) рН ґрунту: найвища доступність цинку спостерігається у діапазоні рН від 5 до 7. За більш високих значень рН цинк утворює нерозчинні гідроксиди та карбонати, що істотно впливає на зменшення вмісту доступних форм. Карбонатні ґрунти, часто поряд із досить високим вмістом загального цинку, мають відносно низький вміст доступних його форм. Вапнування кислих ґрунтів, особливо з низьким вмістом цинку, також може знизити поглинання рослинами Zn^{2+} , причиною чого є не лише ефект підвищення рН, а й адсорбція на поверхні частинок вапна. Фізіологічно кислі добрива здатні впливати на доступність цинку внаслідок підкислення ґрунту.

2) Вміст органічної речовини у ґрунті: дефіцит цинку зазвичай проявляється за низького вмісту органічної речовини. Проте деякі органічні ґрунти (болотні та торф'яники) також схильні до прояву дефіциту, оскільки тут спостерігається як низький вміст цинку, так і його іммобілізація високомолекулярними органічними сполуками.

3) Гранулометричний склад ґрунту: піщані ґрунти мають високий ризик створення дефіциту цинку для рослин.

4) Взаємодія з іншими елементами, яка може проявлятися у вигляді синергізму (коли один елемент сприяє надходженню іншого в рослину) й антагонізму (протилежне явище). «Класичним» антагоністом для цинку часто називають фосфор: високий вміст Р або внесення високих норм фосфорних добрив може спричинити дефіцит цинку, що найчастіше відбувається за умови низького вмісту цинку в ґрунті. Внесення високих норм азотних добрив також може підвищувати потребу рослин у цинку. Зазвичай культури краще реагують на сумісне внесення цинку й азоту. Крім того, деякі катіони металів, включаючи Cu^{2+} , Fe^{2+} і Mn^{2+} , можуть зменшувати поглинання рослинами Zn^{2+} . Якщо ґрунт

містить граничні концентрації одного з елементів, внесення іншого загострюватиме прояв дефіциту в рослинах.

5) Погодні умови також впливають на дефіцит цинку: найчастіше він проявляється за холодних, вологих умов весни, коли спостерігається обмежений ріст коренів, зниження мінералізації органічної речовини й обмеження дифузії цинку (головний шлях надходження доступного цинку в зону коренів).

6) Ерозійні процеси, за яких видаляється верхній шар ґрунту, підвищують ймовірність відклику культур на внесення цинкових добрив.

7) Переуцільнені ґрунти, де спостерігається обмеження росту кореневої системи, також можуть загострювати проблему поглинання цинку поряд з багатьма іншими елементами.

8) «Синдром пару» (випадок, коли поле у попередній рік було зайняте культурою, не здатною до утворення мікоризи, – наприклад, цукровими буряками, – або коли там був незайнятий пар) також сприяє прояву дефіциту цинку в результаті виснаження мікоризи. Адже мікориза бере важливу участь у забезпеченні рослин багатьма мало рухливими в ґрунті елементами, і цинком зокрема.

9) Види і сорти рослин дуже різняться за чутливістю/толерантністю до дефіциту цинку. Внутрішньовидові відміни іноді настільки ж великі, як і міжвидові. Найбільше цинк-ефективні сорти та гібриди здатні продукувати більше сухої речовини і зерна за умов низького рівня постачання доступного цинку, ніж цинк-неефективні сорти. До найбільш чутливих до дефіциту цинку культур відносять кукурудзу, рис, гречку, льон, хміль, сорго, бобові, плодови, виноград, цитрусові, цибулю, пшеницю;

10) Застосування деяких гербіцидів: є дані про те, що певні гербіциди можуть певною мірою впливати на рівень забезпечення рослин цинком, що потребує перегляду стратегії удобрення мікроелементом.

3.2 Фоновий вміст цинку в орному шарі досліджуваних ґрунтів

Характер впливу небезпечних речовин на біологічні об'єкти агроєкосистеми (мікроорганізми, рослини), їх міграція за трофічними ланцюгами і надходження до тварин і людини, залежить, в першу чергу, від процесів нагромадження і рухомості їх у ґрунті – першому осередку у трофічному ланцюгу. Нами було досліджено природний вміст цинку (фоновий), зразки якого було відібрано з перелогових ділянок.

Фоновий вміст цинку у ґрунті залежить від різних чинників, в першу чергу від мінералогічного складу ґрунтоутворних материнських порід. Середня концентрація цинку в основних породах - 2,0 мг/кг, кислих - 1,6, кристалічних сланцях - 2,0 - 18,0, глинистих сланцях - 5,0 - 15,0, вапняках 2 мг/кг. Мінералогічний склад материнської породи безпосередньо впливає на вміст цинку у ґрунті. За літературними даними ґрунти легкого гранулометричного складу малогумусовані характеризуються невисоким вмістом цинку порівняно з глинистими гумусованими ґрунтами.

Для вивчення особливостей нагромадження цинку досліджено чорнозем опідзолений та чорнозем типовий. За результатами проведених досліджень було встановлено, що вміст цинку у чорноземі типовому складав 9,8 мг/кг; у чорноземі опідзоленому 14,7 мг/кг (табл.3.1).

Таблиця 3.1 - Фоновий вміст цинку, мг/кг

Ґрунт	Вміст цинку
Чорнозем типовий малогумусний середньосуглинковий	8,2
Чорнозем опідзолений слабкозмитий	11,7

Під стійкістю ґрунту розуміють його здатність до поглинання і утримування хімічних елементів, які можуть бути потенційно токсичними, у фіксованому стані. У процесах поглинання бере участь ґрунтовий поглинальний комплекс. Стійкість ґрунту – величина зворотна рухомості хімічних елементів, що можуть виступати забруднювачами. Оцінку стійкості необхідно проводити,

враховуючи здатність ґрунтів вміщувати хімічні елементи у різних за ступенем рухомості формах. Принцип цієї оцінки базується на методах класифікації ґрунтів за стійкістю до хімічного забруднення, основи яких розроблено М.А. Глазовською. Підхід, який ми використовували при розрахунках коефіцієнту стійкості запропоновано професором Н.А. Макаренко.

За основу оцінки слід брати рівень залежності між кількістю рухомих форм хімічних елементів і параметрами стану ґрунтів, що визначають рухомість, а саме – рН ґрунту, вміст гумусу, вміст фракції < 0,001 мм. Стійкість ґрунтів щодо забруднення токсичними хімічними речовинами доцільно виражати через коефіцієнт стійкості (k_t) у відносних балах (від 0,1-1,0 балів). Найвищий рівень коефіцієнту стійкості свідчить про високу здатність ґрунту фіксувати хімічний елемент у нерухомій формі і, відповідно, знижувати його негативний вплив відносно біологічних об'єктів. Коефіцієнти стійкості цинку розраховували для досліджуваних ґрунтів з урахуванням їх фізико-хімічних особливостей. Приймали, що сумарний коефіцієнт стійкості k_t є сумою коефіцієнтів, встановлених відносно окремих показників стану ґрунтового комплексу – k_{pH} , $k_{гум}$, $k_{глин}$. Коефіцієнт стійкості досліджуваних ґрунтів відносно забруднення складав 0,45 (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 Коефіцієнт стійкості ґрунтів відносно забруднення цинком

Ґрунт	k_{pH}	$k_{гум}$	$k_{глин}$	k_t
Чорнозем опідзолений	0,10	0,21	0,14	0,45
Чорнозем типовий	0,10	0,43	0,21	0,74

3.3 Вплив тривалого застосування добрив на кумуляцію цинку в орному шарі досліджуваних ґрунтів

Важливим показником екологічної безпеки використання агрохімікатів є їх вплив на процеси акумуляції хімічних речовин, оскільки саме вони визначають потенційну загрозу забруднення верхніх шарів ґрунту.

Досліджували вплив тривалого застосування агрохімікатів на вміст цинку. Порівняння здійснювали з природним фоном. Встановлено, що тривале застосування мінеральних добрив впливає на процеси акумуляції та трансформації цинку у верхніх шарах ґрунтів. Проте, активність і направленість цих процесів залежить від особливостей ґрунтів.

Так, на чорноземі опідзоленому при застосуванні мінеральних добрив у нормі $N_{116}P_{60}K_{120}$ вміст цинку зменшився з 11,70 до 8,06 мг/кг ґрунту. На чорноземах типових призвело, навпаки, до збільшення вмісту цинку з 8,20 до 9,00 мг/кг (табл. 3.3.). Причина зменшення вмісту цинку у чорноземі опідзоленому, може свідчити про активізацію його горизонтальної і вертикальної міграції та транслокацією у рослини.

У чорноземі типовому з кумулятивним характером ґрунтоутворення, вміст цинку при застосуванні добрив підвищився в 0,9 рази у порівнянні з природним і складав 9,00 мг/кг.

Таблиця 3.3 – Вплив добрив на вміст цинку у досліджуваних ґрунтах

Технологія	Вміст Zn у ґрунті (1,0 N HCl), мг/кг
чорнозем опідзолений	
Природний фон	11,70
$N_{116}P_{60}K_{120}$	8,06
чорнозем типовий	
Природний фон	8,20
$N_{60}P_{60}K_{60}$	9,00

Отримані результати показали, що не зважаючи на відсутність єдиної залежності, мінеральні добрива при певних умовах істотно впливають на процеси акумуляції Zn у верхніх шарах ґрунту. Тому для уникнення можливого негативного впливу цинку на біологічні об'єкти, обов'язковим повинно бути його нормування в агрохімікатах за методологічними підходами розробленими професором Н.А. Макаренко. Встановлено, що допустимий вплив цинку на ґрунт при застосуванні агрохімікатів, доцільно визначати за співвідношенням між рівнями його разового та гранично допустимого надходження. Рівень разового надходження цинку з агрохімікатом у ґрунт G в міліграмах на гектар професором Н.А. Макаренко пропонується обчислювати за формулою:

$$G = \frac{d \cdot g_2 \cdot 100}{g_1}, \quad (3.1)$$

де d – доза застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га; g_1 – концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %; 100 – перерахунок на фізичну вагу агрохімікату, %; g_2 – концентрація цинку в агрохімікаті, мг/кг.

Гранично допустимий рівень надходження цинку з агрохімікатом у ґрунт A в міліграмах на гектар обчислюється за формулою:

$$A = (ГДК - F) \cdot 3\,000\,000 \cdot k_t, \quad (3.2)$$

де ГДК – гранично допустима концентрація цинку у ґрунті, мг/кг; F – фонова концентрація цинку у ґрунті, мг/кг; 3 000 000 – маса орного шару ґрунту в перерахунку на суху речовину, кг/га; k_t – коефіцієнт стійкості ґрунту, безрозмірна величина. Допустимим рівнем впливу агрохімікату на ґрунт вважають такий, коли при багаторічному застосуванні відношення разового надходженням шкідливої речовини з агрохімікатом у ґрунт до гранично допустимого не перевищує 10.

Допустима концентрація цинку в агрохімікаті D в міліграмах на кілограм обчислюється за формулою:

$$D = \frac{(ГДК - F) \cdot 300000 \cdot g_1 \cdot k_t}{100 \cdot d}, \quad (3.3)$$

де ГДК – гранично допустима концентрація цинку, мг/кг; F – фонові концентрація цинку у ґрунті, мг/кг; 3 000 000 – маса орного шару ґрунту в перерахунку на суху речовину, кг/га; g_1 – концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %; k_t – коефіцієнт стійкості, безрозмірна величина; 100 – перерахунок на фізичну вагу агрохімікату, %; d – норма застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га.

Згідно наведених розрахунків, було встановлено допустимі концентрації цинку в агрохімікатах, залежно від норми їх застосування та вмісту діючої речовини (табл. 3.4). Встановлено, що допустима концентрація цинку в агрохімікатах при вмісті діючої речовини від 10 до 40%, нормі застосування 100 кг/га може складати $17 \cdot 70 \cdot 10^2$ мг/кг.

Таблиця 3.4 – Допустимі концентрації цинку в агрохімікатах

Концентрація діючої речовини в агрохімікаті, %	Норма застосування агрохімікату за діючою речовиною, кг/га	Допустима концентрація цинку в агрохімікаті, мг/кг
≤ 10	≤ 100	$17 \cdot 10^2$
≤ 20		$35 \cdot 10^2$
≤ 30		$52 \cdot 10^2$
≤ 40		$70 \cdot 10^2$

Для встановлення ступеню безпеки технології застосування агрохімікатів на процеси акумуляції ми здійснювали розрахунок коефіцієнту концентрації, який характеризує ступінь накопичення елементів (важких металів) у ґрунті відносно стандарту:

$$K_c = k_i / K_i, \quad (3.4)$$

k_i – вміст, i – хімічного елементу у n – компоненті, K_i – вміст i – хімічного елементу в еталоні (стандарті).

Керуючись принципами екоотоксикологічного нормування, було проведено класифікацію екологічного стану ґрунту за показниками вертикальної міграції

цинку. Оцінку проводили за величиною нагромадження ($K_c > 1$) і вилугування ($K_c < 1$) цинку. Приймали, що небезпечним є рівень, коли $K_c \geq 1,25$ або $K_c \leq 0,75$.

Коефіцієнти концентрації дозволяють оцінити технології застосування агрохімікатів і, за необхідності, провести їх вдосконалення (табл.3.5).

Коефіцієнт концентрації у верхньому шарі чорноземних ґрунтів складав 0,26-0,39. Відомо, що добрива, які вносяться, призводять до підкислення ґрунтового розчину. При таких умовах може збільшуватися мобільність елементу. Сполуки цинку внаслідок промивного водного режиму можуть вилугуватися в більш глибокі горизонти ґрунту.

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти концентрації цинку у досліджуваних ґрунтах при застосуванні мінеральних добрив

Глибина, см	Чорнозем опідзолений	Чорнозем типовий
0-20	0,26	0,39

Таким чином, було встановлено, що агрохімікати були причиною зниження кількості потенційно мобільних сполук Zn у чорноземі опідзоленому порівняно з природним фоном. Проте, у чорноземі звичайному мінеральні добрива підвищували вміст потенційно мобільних сполук Zn порівняно з природним вмістом.

Розрахований коефіцієнт концентрації показав, що агрохімікати можуть сприяти міграції цинку вниз за ґрунтовим профілем і створювати загрозу забруднення ґрунтових вод.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що фоновий вміст цинку у чорноземних ґрунтах коливається в межах 8,2 – 11,7 мг/кг і залежить, в першу чергу, від процесів ґрунтоутворення.

2. Агрохімікати впливають на надходження та акумуляцію цинку у верхніх шарах ґрунтів, проте, активність і направленість цих процесів залежить як від природних чинників, так і від сільськогосподарської діяльності.

3. Для попередження можливого негативного впливу агрохімікатів на ґрунт необхідно визначати в них допустиму концентрацію цинку. Визначення повинно базуватися на врахуванні вмісту діючої речовини, норми застосування агрохімікату, фонові та гранично допустимої концентрації цинку у верхніх шарах ґрунту.

6. Показано, що екотоксикологічну оцінку цинку за показниками вертикальної міграції доцільно проводити за величиною коефіцієнтів концентрації з врахуванням процесів нагромадження ($K_c > 1$) і вилуговування ($K_c < 1$). Відхилення величини коефіцієнтів концентрації від еталону надає можливість оцінити технології застосування агрохімікатів і, за необхідності, провести їх вдосконалення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агрохімікати: Встановлення допустимих концентрацій шкідливих ДСТУ 4944:2008. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. - 15 с. – (Національний стандарт України).
2. Анішин Л. А., Пономаренко С. П., Грицаєнко З. М. Регулятори росту рослин. Рекомендації по застосуванню. – К., 2011. – 40 с.
3. Ґрунти. Показники родючості ґрунтів: ДСТУ 4362:2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К. :Держспоживстандарт України, 2006. – 19 с. – (Національний стандарт України).
4. ДСТУ ISO 10381-1:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Ч. 1. Настанови щодо складання програм відбирання проб.
5. ДСТУ 4770.1:2007 - ДСТУ 4770.9:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, кадмію, заліза, кобальту, міді, нікелю, хрому, свинцю) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
6. ДСТУ ISO 10381-2:2004. Якість ґрунту. Ч. 2. Настанови з методів відбирання проб.
7. Зайцева О. В. Еколого-гігієнічні аспекти оптимізації профілактичних заходів щодо охорони здоров'я людини від дії шкідливих хімічних факторів / О. В. Зайцева, В. І. Жуков, М. Г. Щербань // Екологічний вісник – 2004. – №1. – С. 12-13.
8. Кураєва І.В., Рога І.В., Сорокіна Л.Ю., Голубцов О.Г. Оцінка вмісту важких металів та умов їх міграції в агроландшафтах Тернопільської області Український географічний журнал - 2012, № 3 25-33
9. Концепція використання техногенно забруднених ґрунтів / Ф. І. Фатєєв, В. Л. Самохвалова ; Нац. акад. аграр. наук України, Нац. наук. центр "Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського". - Харків : Стильна типографія, 2018. - 57 с. : табл. - Бібліогр.: с. 54-56.

10. Корсун С.Г., Довбаш Н.І., Клименко І.І. Продуктивність кукурудзи на зерно залежно від накопичення важких металів у ґрунті. *Агрохімія і ґрунтознавство*. 2015. 82. С. 75-80
11. Малоног К. П. Забруднення атмосферного повітря промислового міста як фактор ризику для здоров'я його мешканців/ К. П. Малоног, В. В. Загородній // *Довкілля та здоров'я*. – 2009. – №1 (48). – С.33-34.
12. Методичні рекомендації з встановлення допустимих концентрацій шкідливих речовин в агрохімікатах / [за ред. доктора с./г. наук Н. А. Макаренко] - К., 2007. – 16 с.
13. Самохвалова В. Л., Фатеев А. І., Лучникова Є. В. Еколого-геохімічна оцінка фонових рівнів вмісту різних форм мікроелементів ґрунту // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. біол.* 2011. Вип. 55. С. 125–133.
14. Малишева Л.Л. *Геохімія ландшафтів*. – К.: Либідь, 2000. – 472 с.
15. Шкуро В. В. Еколого-гігієнічні проблеми сучасного урбанізованого міського середовища / В. В. Шкуро // *Екологічний Вісник*. – 2005. – №4. – С. 8-10.
16. Мислива Т. М. Свинець і кадмій у ґрунтах природних агроландшафтів ітомирського Полісся / Т. М. Мислива // *Вісн. ітомир. нац. аграр. ун-ту*. – 2013. – № 1 (1). – С. 36–49.
17. Горін М. О. Кадмій і цинк у лучних травостоях кормового призначення (екологічна оцінка) / М. О. Горін, О. Є. Васюков, О. В. Гололобова // *Вісн. ХНАУ. Ґрунтознавство*. – 2010. – № 5. – С. 41–45
18. Режим доступу: <https://ecosoft.ua/ua/blog/tyazhelye-metally-v-vode/>
19. Режим доступу: <https://ekspertiza.com.ua/uk/tse-korisno-znati/729-chy-mozhna-pyty-vodu-z-velykym-vmistom-tsynku>
20. Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Цинк>
21. Angelova V. It lead, cadmium, zinc and copper bioavailability in the soil-plant-animal system in a polluted area / V. Angelova, I. Ivanova, J. Todorov // *Sci. World J.* – 2010. – 10. – P. 273–285.

22. Heavy metals in soils. Trace elements and Metalloids in Soils and their Bioavailability / ed. Alloway Brian J. –Springer, 2010. – 235 p.

23. Cempel M. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology / M. Cempel // Polish J. of Environ. Stud. – 2006. – Vol. 15, No. 3. – P. 375–382.

24. Quantitative and risk analysis of heavy metals in selected leafy vegetables [Електроний ресурс] / P. Mamatha, S. Salamma, A.V.N. Swamy and B. RaviPrasad Rao // Der Pharma Chemica. – 2014. – No. 6 (3). – P. 179–185 – Режим доступу: [<http://derpharmachemica.com/archive.html>].

25. Щербаченко О. І. Важкі метали як токсичний фактор забруднення природного середовища: стійкість і адаптація рослин до їх впливу / О. І. Щербаченко // Наукові записки держ. природознавчого музею. – 2014. – Вип. 30. – С. 157–182.