

3. САНІТАРНА ОЦІНКА ЯКОСТІ ҐРУНТІВ

3.1. Деякі властивості ґрунтів та поведінка забруднюючих речовин у ґрунті

Ґрунтово-геохімічні бар'єри

Ґрунт є *відкритою підсистемою* ландшафтів. Потоки речовини та енергії у ґрунті пов'язані з приземними шарами атмосфери, з поверхневими та ґрунтовими водами, рослинністю. Речовини, що попадають на поверхню з техногенними потоками, *затримуються верхнім горизонтом ґрунтів*. Ще частина елементів проникає всередину ґрунтової товщі низхідними та висхідними токами ґрунтової вологи, а також механічним шляхом внаслідок діяльності ґрунтової фауни (рис.3.1).

У межах ґрунтового профілю потік всіх речовин у т.ч. і техногенних затримуються *ґрунтово-геохімічними бар'єрами*. До них відносяться карбонатні, гіпсові, солонцеві, глейові, ілювіально-залізисті, гумусові та інші. Ґрунтові геохімічні бар'єри проявляються тоді, коли відбувається зміна інтенсивності міграції хімічних елементів на невеликих відстанях, і, як результат, їх накопичення в певних кількостях (Касимов, Перельман; 1999; Назаренко та ін., 2006).

По суті, поява в ґрунтових горизонтах таких природних новоутворень як ортштейни, різні кір (солевих, латеритних тощо) є результатом зміни інтенсивності міграційних потоків у ґрунтовому профілі. Причиною зменшення швидкості потоків речовини в ґрунті і її накопичення є зміни хімічних або фізичних умов міграції різних сполук у тому числі і техногенних.

Потужність ґрунтово-геохімічних бар'єрів у ґрунті може становити від декількох міліметрів до декількох сантиметрів. У загальному випадку фізико-хімічні бар'єри прив'язані до вузьких зон, де контактують (стикаються) дві істотно різні за певними хімічними або фізичними параметрами середовища

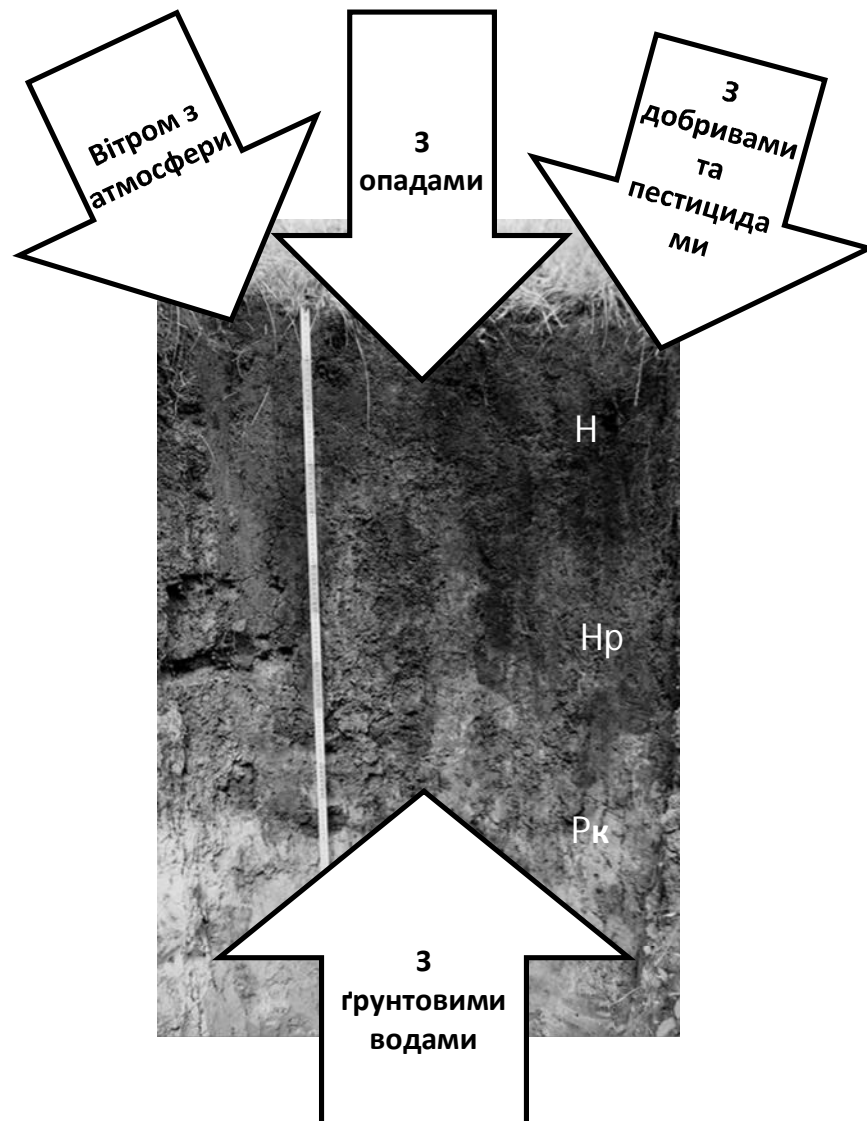


Рисунок 3.1. Основні шляхи забруднення ґрунтів

складові ґрунту. І, як наслідок, ці складові мають різні умови міграції хімічних елементів зазвичай з потоками поверхневих і підземних вод (Касимов, Перельман, 1999; Назаренко та ін., 2006).

Самої по собі зміни умов для виникнення чітко вираженого геохімічного бар'єру недостатньо. Треба, щоб ця зміна була *контрастною* та здійснювалася на невеликому проміжку ґрунтового простору. Якщо ж зміна умов відбувається поступово, на значній відстані в середині ґрунту, то такий бар'єр буде як би «розмитий» в просторі і підвищення концентрацій хімічних елементів-забрудників буде незначним. Але для вивчення загальної картини

міграції хімічних елементів і такі неявні, «розмиті» бар'єри теж потрібно враховувати.

Буферність ґрунтів

Буферність – це здатність ґрунту зберігати генетично притаманні йому або штучно створені потенціали елементів родючості і певною мірою гальмувати (нейтралізувати) зовнішні впливи направлені на зміну цих потенціалів (Трускавецький, 2003). В основу цього визначення буферності ґрунту лежить відомий принцип термодинамічної стійкості Ле-Шатальє. Цей принцип стосовно ґрунтової системи формується наступним чином: *зовнішні впливи, які зрушують відносно урівноважений стан елементів родючості, одночасно стимулюють у ґрунті ті процеси, які намагаються загальмувати результати цього зрушення (Трускавецький, 2003).*

Існує традиційне вузьке визначення поняття «буферність ґрунтів». Це властивість ґрунту підтримувати постійну реакцію ґрунтового розчину. Але в широкому трактуванні «буферності ґрунту» підтримання рН ґрунтового розчину є лише окремою складовою. Визначають, крім того (Трускавецький, 2003):

Азотну буферність - здатність ґрунту зберігати азотну рівновагу в процесі іммобілізації та мобілізації мінеральних форм азоту ґрунту і добрив.

Фосфатну буферність - здатність ґрунту протистояти змінам потенціалу фосфору ґрунтового розчину при внесенні в ґрунт фосфору або споживанні його з ґрунту рослинами.

Калійну буферність - здатність ґрунту протистояти змінам калійного потенціалу ґрунтового розчину при внесенні калійних добрив у ґрунт або споживанні його з ґрунту рослинами.

Буферність солонцевого потенціалу - здатність ґрунту протистояти зміні ґрунтово-вбирного комплексу (ГВК) як основи хімічних меліорацій солонцюватих земель.

Окисно-відновну буферність – здатність ґрунту зберігати окисно-відновний потенціал (ОВП) на певному рівні після внесення окисників або відновників та при змінах коливання вологості і температури ґрунту. Істотно впливає на живий моноліт ґрунту і всі процеси, пов’язані з живленням сільськогосподарських рослин.

Гідробуферність – здатність ґрунту акумулювати й раціонально витратити депоновану ним продуктивну вологу, а також зберігати оптимальні гідроаеральні умови життєдіяльності рослин під впливом перезволоження чи висушування.

Термобуферність – здатність ґрунту протистояти зміні температурного поля, насамперед, кореневої зони рослин, що істотно впливає на їх ріст і розвиток.

Флуорна буферність - здатність ґрунту протистояти накопиченню флуору (фтору). Фітофлуорна акумуляція не створює небезпеки для рослини. Флуор міцно закріплюється ґрунтом у недоступній для рослин малорозчинній формі, особливо за високої концентрації в ґрунтовому розчині іонів Ca^{2+} . В дерново-підзолистих ґрунтах флуор-буферність значно нижча, ніж у ґрунтах чорноземного типу.

Буферність відносно важких металів - здатність ґрунту протистояти накопиченню важких металів, у тім числі й радіонуклідів.

Кислотну та лужну буферність – здатність ґрунту протидіяти швидким змінам кислотності (лужності) ґрунтового розчину. Буферність в цьому сенсі залежить від хімічного складу і ємності поглинання ґрунту, складу поглинених катіонів і властивостей ґрунтового розчину. Якщо в ґрунт влити трохи соляної кислоти, то можна очікувати підкислення ґрунтового розчину, проте цього не відбудеться, тому що відбудеться обмінна реакція з утворенням нейтральних солей. Якщо додати луг, наприклад соду, то і вона також буде нейтралізована. Буферна здатність ґрунтів буде тим вищою, чим більша їх ємність поглинання. Кислотна та лужна буферність регулює процеси міграції речовин в ландшафтах, проявляючи буферність відносно

забруднюючих речовин: кислі ґрунти можуть нейтралізувати лужні сполуки, карбонатні – нейтралізувати кислі антропогенні випадіння. Частина високотоксичних елементів може переходити у важкодоступні для рослин сполуки, інші елементи, мобільні в даній ґрунтово-геохімічній обстановці, можуть мігрувати в ґрунтовій товщі, представляючи потенційну небезпеку для біоти.

Очевидно, що розчини і суспензії, які рухаються в ґрунтах, контактують з ґрунтовими частинками. Частина молекул та іонів затримується і обмінюється. Здатність твердої фази ґрунту поглинати з ґрунтових суспензій і розчинів то обмінюватися з ними різними речовинами називається *поглинальною здатністю ґрунту*. Розрізняють п'ять видів поглинальної здатності ґрунтів: механічну, фізичну, фізико-хімічну, або обмінну, хімічну і біологічну. Всі форми поглинальної здатності залежать від колоїдної (мулистої) частини ґрунту, а дві з них, фізична і фізико-хімічна, пов'язані з колоїдами ґрунту та їх властивостями. І лише біологічна поглинальна здатність визначається ґрунтовою біотою.

Процеси інфільтрації та капілярного підняття вологи

Вода в природі виконує дві функції: забезпечує багато фізичних і хімічних процесів та є потужною *транспортною геохімічною системою*, яка сприяє переміщенню речовин у просторі. У житті ґрунту вода виконує такі функції: вона є одним із факторів ґрунтоутворення й процесів вивітрювання мінералів; гумусоутворення; хімічні реакції відбуваються тільки у водному середовищі; під впливом води проходить формування ґрунтового профілю; регулювання температури ґрунту відбувається за допомогою води; вона є одним із факторів життя рослин та організмів, а також родючості ґрунтів. Вода у ґрунті зв'язана з ґрунтовими частинками по-різному і має різну рухомість та здатність засвоюватись рослинами (Медведев и др., 2011).

Водопроникність – це здатність ґрунтів всмоктувати й пропускати через себе воду, яка поступає з поверхні. Це одна з важливих ґрунтово-

гідрологічних характеристик, що впливає на особливості формування стоку, водний режим ґрунту. Процес руху води має два етапи: всмоктування (інфільтрація) та просочування (фільтрація). Інфільтрація – заповнення водою вільних пор ґрунту під впливом сорбційних, меніскових, гравітаційних сил і градієнта напору. Фільтрація – безперервний рух води в насиченому ґрунті під впливом градієнта. Межею між всмоктуванням і фільтрацією вважають установлення постійної швидкості фільтрації (Медведев и др., 2011).

Водопроникність ґрунтів знаходиться в тісній залежності від їх гранулометричного складу і хімічних властивостей, структурного стану, щільності, вологості й тривалості зволоженості.

Водопіднімальна здатність характеризує здатність вологи підніматися ґрунтовими капілярами. Через гідрофільність мінеральних ґрунтів їх капіляри добре змочуються водою, в них утворюються увігнуті меніски, які спричинюють поверхневий натяг, що ініціює підняття вологи. Чим тоншими є капіляри, тим вище піднімається волога. Якщо в піщаних ґрунтах максимальна висота капілярного підйому не перевищує 0,5-0,7 м, то в суглинистих вона є на порядок більшою (до 3-6 м), а в глинистих – знову зменшується. Швидкість капілярного підняття вологи також залежить від діаметра капілярів і вологості ґрунту. У посушливих (аридних) умовах підняття вологи здійснюється повільніше, ніж у гумідних. У цілому швидкість підняття вологи здійснюється згідно з кривою параболічного типу (висока швидкість на початку і подальше поступове згасання). При досягненні рівня капілярної вологості швидкість підняття вологи падає. Важливу роль при капілярному піднятті вологи відіграє температура, яка дуже впливає на в'язкість води. Капілярні підняття вологи за умови, що кореневмісний шар потрапляє в зону його впливу, набуває великого екологічного значення для ґрунтоутворення та агрономічної практики, оскільки водний і сольовий баланс, процеси оглеєння, живлення рослин та

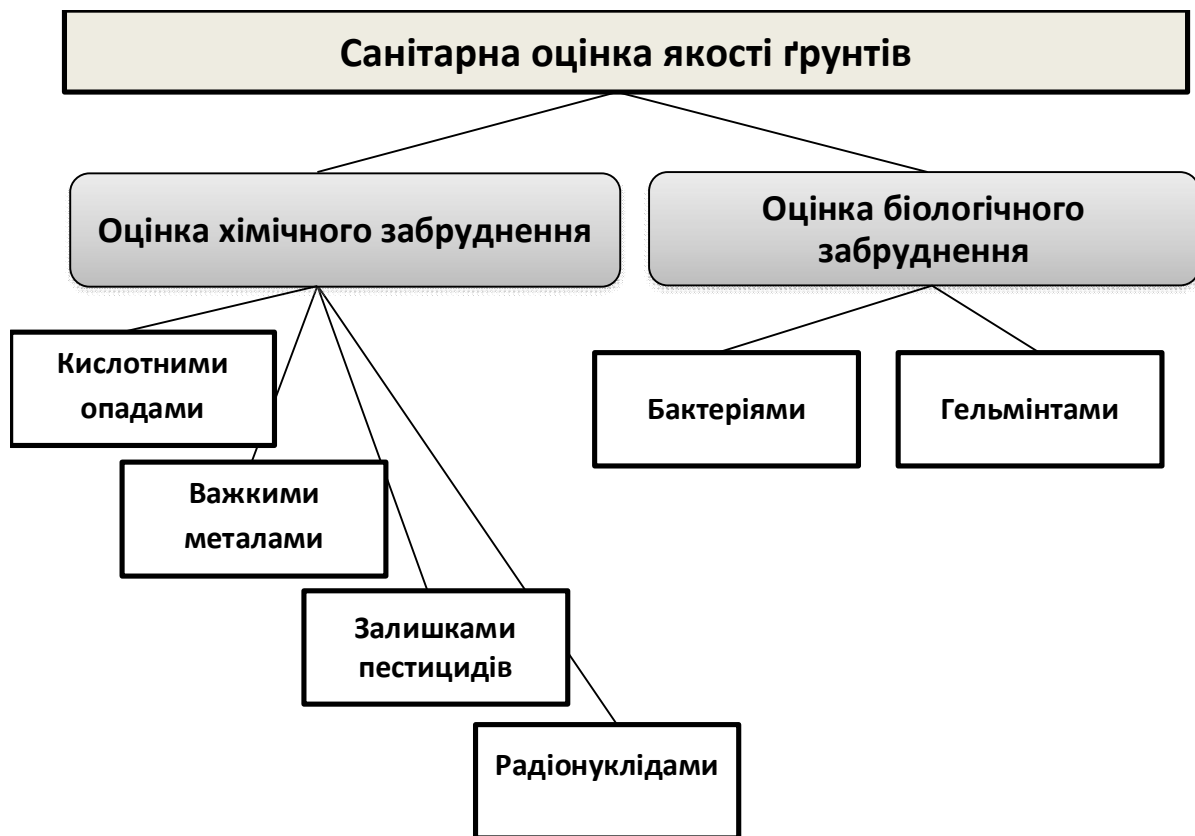


Рисунок 3.2. Санітарна оцінка ґрунтів

багато інших моментів є залежними від капілярного підняття вологи (Медведев и др., 2011).

3.2. Хімічне забруднення та його нормування. Забруднення важкими металами

Важкі метали: вплив на живі організми. Загальні положення

Санітарна оцінка якості ґрунтів складається з оцінки хімічного та оцінки біологічного забруднення. У свою чергу, хімічне забруднення ґрунтів, які використовуються в сільському господарстві ділиться на забруднення важкими металами, залишками пестицидів, радіонуклідами та кислотними опадами (рис. 3.2). Забруднення ґрунтів має різні джерела походження (рис. 3.3).

Важкі метали – це, в першу чергу, впливи, котрі спричиняють такі метали як *кадмій*, *ртуть* та *свинець*, котрі є важчими за залізо (у 2,0-3,7 рази



Рисунок 3.3. Джерела хімічного забруднення ґрунтів

за атомною масою та у 1,1-1,7 за густиною). До важких металів сьогодні включають також *хром, кобальт, нікель, мідь, цинк, миш'як, селен, срібло, кадмій, ртуть, талій і свинець*, окремі сполуки яких можуть бути досить токсичними (Гришко та ін., 2012). Разом із тим варто вказати, що, наприклад, хром легший за залізо на 10% як за атомною масою, так і за густиною, а селен не лише має густину на рівні 61 % від заліза, але й відноситься до неметалів. Залежно від контексту, «важкими металами» можуть називатися навіть легші за вуглець елементи, але не називатися деякі набагато важчі метали. Деякі джерела визначають «важкі метали» як «звичайні перехідні метали, такі як мідь, свинець і цинк, що можуть викликати забруднення навколишнього середовища з численних джерел, включаючи присутність в нафті, промислові викиди та кислотні дощі». Існує також практично синонімічний термін «*токсичні метали*», для якого також не існує чіткого визначення (Гришко та ін., 2012).

Основна мета вивчення важких металів в системі «ґрунт-рослина» це – пошук ефективних заходів, які запобігають або істотно знижують їх надходження в харчові ланцюги людини і сільськогосподарських тварин.

Знання джерел забруднення ґрунтів важкими металами і поведінку металів в системі «ґрунт-рослина» дозволяє успішно боротися із забрудненням рослинницької продукції, одержується з небезпечних територій. Відомо, що основна небезпека отруєння важкими металами загрожує, перш за все, сільськогосподарським тваринам, які харчуються вегетативними наземними частинами рослин, що можуть забруднюватися як аеральним, так і ґрунтовим шляхом. Солома, сіно і бадилля рослин безпосередньо пов'язані з живленням мінеральними елементами з ґрунтового розчину і практично не захищені біологічним бар'єром, роль якого виконує флоєма, що захищає генеративні органи від прямого надходження політантів з транспіраційним потоком, яке поступає з коренів в процесі мінерального живлення у стебла і листя. Генеративні органи рослин, що відповідають за виживання виду, захищені від згубного впливу середовища надійніше, але і вони часто-густо підлягають відносно слабкому забрудненню (Гришко та ін., 2012).

У їжу людини надходять переважно ці частини рослин, а тому гострі отруєння людей важкими металами в результаті поїдання рослинної їжі практично виключені. Однак існує потенційна небезпека хронічного забруднення харчової продукції металами, які мають *негативну кумулятивну дію на організм* (Алексеев, 2008).

Важкі метали першого класу небезпеки

До таких елементів відноситься *кадмій*, концентрація якого в більшості продуктів коливається між 1 і 50 мкг/кг. У ряді країн щоденне надходження кадмію з їжею становить 10-25 мкг/кг. (Мкг – Мікрограм в Метричній системі мір є одиницею вимірювання маси, яка дорівнює мільйонній частці (1/1 000 000) грама (1×10^{-6}) або 1/1000 частці міліграма). О. Гуннансон (1983) наводить оцінку середнього тижневого надходження кадмію в організм дорослої людини в деяких країнах (в мікрограмах): США – 273, Канада – 364, ФРН – 336, Румунія – 266-448, Чехія і Словачія – 460, Швеція – 119.

Існують дані про те, що вміст кадмію в харчових продуктах за останнє сторіччя має тенденцію до зростання, що є результатом забруднення довкілля. Вивчення людських нирок, які зберігаються в музеях з середини ХІХ століття, показало, що вони містять значно менше кадмію, ніж нирки індивідуумів, які померли в кінці ХХ століття. Накопичення кадмію в організмі людини і тварин пов'язано з його дуже повільним виведенням. Тому вміст кадмію в організмі людини протягом життя постійно зростає. При народженні він не перевищує 1 мкг, а до 50 років досягає 15-30 мкг. В організм людини кадмій потрапляє як з рослинної, так і з тваринною їжею. Особливо багаті ним печінка тварин, нирки, устриці, мідії і гриби. Використання деяких видів мінеральних добрив під сільськогосподарські рослини, а також вапнування невеликими дозами кислих ґрунтів під зернові злакові культури сприяють надходженню кадмію у зерно і солону (Алексеев, 2003). В Японії у людей, які тривалий час харчувалися рисом з високим вмістом кадмію (1000 мкг/кг) була виявлена хвороба «ітай-ітай», при якій відбувається остеоμεляція скелета. Причиною захворювання було інтенсивне забруднення рисових полів стічними водами гірничодобувного комбінату, які містили кадмій. В результаті рис, вирощений на цих полях, містив у 10-12 разів більше Cd, ніж рослини з незабруднених ділянок. Однак основне і найбільш поширене джерело надходження кадмію в організм людини – куріння. Листя тютюну можуть збагачуватися кадмієм як аеральним шляхом, в місцях із забрудненою атмосферою, так і ґрунтовим, при використанні фосфорних добрив, які містять велику домішку кадмію, а також при використанні в якості органічних добрив компостів з осаду стічних вод і компостів з побутового сміття, яке забруднене кадмієм. Тому при вирощуванні тютюну необхідно прагнути до зменшення надходження металу в рослину через ґрунт (Алексеев, 2008; Бондарева, 2012)

Ртуть –сусід кадмію по групі хімічних елементів таблиці Менделєєва, метал, який представляє серйозну небезпеку для здоров'я людини. Він виступає в трьох видах: у вигляді неорганічних солей і у вигляді органічних

сполук, які частіше зустрічаються в навколишньому середовищі, оскільки металева ртуть може під дією мікроорганізмів трансформуватися в органічні лужні сполуки. Найбільшого поширення в середовищі існування людини має метилртуть. Кількість ртуті в харчових продуктах не повинно виходити за межі 5-20 мкг/кг. Перша величина відноситься до соків, друга – до овочів.

Однак історія землеробства не знає випадків, коли б вирощені на забрудненому субстраті рослини приводили до серйозних отруєнь людей ртуттю. Випадки масового отруєння цим елементом спостерігалися лише після помилкового вживання в їжу зерна, протравленого препаратами, що містять ртуть. Раніше для боротьби з грибковими захворюваннями зернових культур під час передпосівної обробки насіння широко використовувалися фунгіциди, що включають сполуки ртуті. Так, гранозан, хімічна формула якого C_2H_5HgCl , містить 75,6 % ртуті. У сільському господарстві використовувався 2 % дуст цієї сполуки (Алексеев, 2008; Гришко та ін., 2012).

Третім металом, що становить небезпеку для здоров'я і поширений в агроландшафтах, є *свинець*. Основний шлях забруднення сільськогосподарських рослин та ґрунтів у даному випадку – аеральний. Це пов'язано з тим, що тривалий час тетраетил свинець інтенсивно використовувався для збільшення октанового числа бензину. Забруднення рослин свинцем спостерігалось в першу чергу вздовж завантажених автомагістралей. Б. Нікіфоров та ін. (1979) вважають, що за інтенсивністю забруднення атмосфери свинцем цементні заводи можна поставити в один ряд з автотранспортом і металургійним виробництвом. Радіус забруднення вод, ґрунту і рослин їх викидами досягає 30-40 км від джерела. З часом, в міру надходження свинцю в придорожній ґрунт, до аерального забруднення рослин додається ґрунтовий. Але цей шлях менш небезпечний, бо в ґрунті велика ймовірність переходу свинцю в малорозчинні сполуки: сульфати, фосфати, карбонати та ін. Щоденне надходження свинцю з їжею людини становить близько 35 мкг з великою варіацією день від дня, а також між

індивідами. Основним джерелом свинцю в раціоні людини в Західній Європі є виноградне вино (від 10 до 200 мкг/л). Добре вимита і очищена рослинна їжа не може служити серйозним джерелом надходження свинцю в організм людини, тому що забруднення рослин відбувається переважно механічним шляхом в результаті дифузії свинцю з забрудненого ґрунту у бульби і коренеплоди, а також внаслідок осідання сполук свинцю з атмосфери на поверхні стебел, листя і плодів – в основному у вигляді оксидів. Нормальна абсорбція свинцю з травного тракту становить 5-10 %. Величина її, ймовірно, збільшується у людей, які страждають нестачі кальцію і заліза в організмі. Місце акумуляції свинцю – скелет, в якому міститься близько 90 % всього, що елемента надійшов в організм. Звільнення кісткової тканини від свинцю процес тривалий, з періодом напіввиведення 5-50 років (Алексеев, 2008; Бондарева, 2012).

Інші важкі метали

Окрім трьох самих найнебезпечніших для людини металів є й інші, менш небезпечно для людини, але також здатні забруднювати рослинницьку продукцію. Серед них особливе місце займає *нікель*, який має достатню рухомість в кислих ґрунтах і добре засвоюється рослинами. Цей елемент широко використовується в господарській діяльності. У більшості харчових продуктів вміст нікелю не перевищує 1 мкг/кг. Висока концентрація (від 2 до 10 мкг/кг) виявлена лише в деяких видах горіхів і бобів. Абсорбція нікелю з травного тракту становить близько 3 %. Абсорбований нікель з'являється в виділеннях дуже швидко і виявляється головним чином у сечі. Час напіввиведення – 1-2 дні. Нікель має мутагенну дію на організм.

Хром. Тривалентний хром необхідний для нормального функціонування організму людини. Він бере участь в метаболізмі глюкози, холестерину і жирів. Дефіцит хрому призводить до втрати ваги і викликає діабетичний синдром. Щоденне надходження хрому з їжею становить близько 60 мкг. Його надходження з травного тракту в інші органи організму

дуже низьке, лише 0,2-0,4 % від введеної дози. Засвоєння найбільш токсичного шестивалентною хрому трохи вище (2-6 %). У плазмі і м'язових клітинах відбувається відновлення шестивалентного хрому у тривалентний, що зменшує його токсичність (Алексеев, 2008).

Кобальт. Надходження з їжею становить 5-45 мкг в день. Абсорбція кобальту з їжі - 30-40 %. За деякими даними, малі кількості абсорбованого кобальту затримуються в організмі на місяці. Кобальт входить до складу вітаміну В12 і необхідний людському організму в цій формі (Алексеев, 2008).

Миш'як. Цей елемент відноситься до неметалів, але вважається досить токсичним. Він розповсюджений у доквіллі в тривалентних і п'ятивалентних сполуках. Арсенат свинцю і метиловані сполуки миш'яку використовуються як гербіциди. Миш'як, що надходить в організм з їжею, ефективно абсорбується з травного тракту і виводиться з сечею як метілмиш'якова і диметил-миш'якова кислоти. Менша частина абсорбованого миш'яку (до 20 %) виводиться з сечею без метилювання. Принаймні, 50 % проковтнутого миш'яку виділяється з сечею протягом тижня. Таким чином, елемент володіє коротким часом напіввиведення. Рослини в змозі накопичувати екстремально високі кількості миш'яку: понад 6000 мг на кг сухої маси і понад 8000 мг на кг золи. Однак отруєння тварин миш'яком через овочі та кормові рослини малоймовірні (Кабата-Пендіас, Пендіас, 1989). Отруєння і хронічні захворювання можуть спричинятися неорганічними сполуками миш'яку. Миш'як характеризується як отруйна речовина, яка негативно діє на метаболізм і, можливо, володіє канцерогенними властивостями (Алексеев, 2008).

Сурма. Цей елемент дуже часто зустрічається разом з миш'яком. Ці два неметали мають кілька тотожних хімічних і фізичних властивостей. Сурма зустрічається в трьох-і п'ятивалентних формах. Денне надходження її з їжею в організм людини становить близько 10 мкг. Сурма не вважається життєво необхідним елементом для людини, проте її розчинні форми споживаються

рослинами з ґрунтів. У їстівних рослинах концентрація сурми коливається в межах 0-4,3 мкг/кг маси (Алексеев, 2008).

Ванадій. Значення елемента для організму людини було встановлено в тридцяті роки минулого століття. Недолік ванадію в раціоні може привести до карієсу зубів. Ванадій знижує вміст вільного холестерину в плазмі, пригнічує активність трипсину і пепсину, посилює гідроліз гексозодіфосфату. У харчовому раціоні людини істотним джерелом ванадію може служити рослинна їжа. Його вміст у рослинах становить в середньому 1 мкг на кілограм сухої маси. В кінських бобах було виявлено 12 мкг/кг ванадію (Алексеев, 2008).

Стронцій – елемент, що відноситься до третього класу небезпеки, якому приписується основна участь у розвитку дуже серйозного ендемічного захворювання людей і тварин, так званої урвської хвороби (за назвою річки Уров); друга назва– хвороба Кашина-Бека. Вона поширена в російському Забайкаллі, Приамур'ї і Північній Кореї. Вона вражає опорно-руховий апарат і виникає, мабуть, в період зародження організму, точніше, з початком формування кісткового скелета. Вивчення геохімічної ситуації в цьому регіоні показало, що ґрунти і води в ньому характеризуються відносно низьким вмістом кальцію, калію, натрію і високим вмістом стронцію і барію. Отже, небезпека стронцію виникає при порушенні оптимального співвідношення (балансу) лужних і лужноземельних елементів в ґрунтах і рослинах. При нестачі кальцію в їжі і питній воді, на тлі підвищеного вмісту стронцію, останній починає заміщати кальцій в процесі формування кісткового скелета. Зменшення співвідношення Ca/Sr в овочевих і кормових рослинах, використання в сільському господарстві засобів хімізації, які містять у вигляді природної домішки стронцій, повинні бути під увагою у лікарів-гігієністів. Необхідно прагнути до того, щоб співвідношення Ca/Sr в рослинницької продукції було більше, ніж 100. В цьому випадку небажані порушення в організмах людини і тварин малоімовірні (Алексеев, 2008).

За показниками канцерогенної токсичності хімічні елементи утворюють наступний ряд:

As>Cr>Ni>Pb=Cd=Hg, а за небезпекою мутагенезу, відповідно: Cr>As>Ni>Hg>Cd>Pb (Алексеев, 2008).

3.3. Забруднення ґрунту радіонуклідами

Радіонукліди та іонізуюче випромінювання (радіоактивність)

Термін «радіонуклід» означає «ядро (від лат. nucleus), що здатне до випромінювання» (від лат. «radius» – промінь). Синонім слова «радіонуклід» – радіоактивний ізотоп. Радіонуклід це нестійке утворення, здатне до самовільної трансформації, яке супроводжується викиданням назовні утворених або вилучених з його складу частинок (або "проміння"), що визначають *радіоактивність* (Корсак, 2004). Радіонукліди найчастіше виділяють γ і β випромінювання, значно рідше – α -частинки.

Альфа-частинка(α -частинка) це позитивно заряджена частинка, яка випромінюється ядрами деяких радіоактивних атомів. Потік α -частинок іноді називають α -променями. Кожна альфа-частинка складається з 2 нейтронів і 2 протонів, тобто є ядром атома гелію ${}^4\text{He}^{2+}$. Альфа-частинки є одним з продуктів спонтанного розпаду радіоактивних ізотопів, таких як радій чи торій (Корсак, 2004).

Бета-випромінювання це потік електронів, що виникає при бета-розпаді, які летять із величезною швидкістю (наближеною до швидкості світла).

Гамма-випромінювання або *гамма-промені* – електромагнітне випромінювання найвищої енергії з довжиною хвилі меншою за 1 ангстрем. Утворюється в реакціях за участю атомних ядер і елементарних частинок в процесах розпаду, синтезу, анігіляції, при гальмуванні заряджених частинок великої енергії. Одним із процесів утворення гамма-квантів є випромінювання радіоактивним ядром, яке було утворене в збудженому

стані. Гамма-квант випромінюється за переходу ядра зі збудженого стану в основний. За цього не змінюються ні атомний номер, ні масове число ядра (Корсак, 2004).

Важливою характеристикою радіонуклідів є їх *період напіврозпаду* - проміжок часу, протягом якого розпадається половина кількості ядер радіоактивного ізотопу (які перетворюються в інший елемент або ізотоп). Вимірюється тільки період напіврозпаду, тому що повного розпаду ніколи не відбувається. Період напіврозпаду залишається постійним при будь-якій температурі і тиску, але сильно різниться у різних ізотопів.

Радіоактивність визначається через кількість ядерних розпадів за одиницю часу. В міжнародній системі СІ одиницею кількості радіоактивності є *Беккерель* (1 Бк=1 розп/с). Ще одною одиницею активності є *кюри* (1 Кі = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк). Одиниця визначена за розпадом 1 грама ізотопу Радію-226 (Корсак, 2004).

Радіоактивність ґрунту

Залежно від характеру накопичення радіоактивних елементів в ґрунтах розрізняють *природну* і *штучну* радіоактивність.

Природна радіоактивність ґрунтів зумовлюється природними радіоактивними елементами, які завжди є в ґрунтах і у ґрунтоутворюючих породах. Їх поділяють на дві групи: первинні і космогенні. Первинні елементи, що ті що надійшли в ґрунт з ґрунтоутворюючих порід або з геохімічним потоком з інших територій. Це або елементи, всі ізотопи яких є радіоактивними – уран (17 ізотопів, зокрема ^{238}U , ^{235}U), актиній (14 ізотопів), торій (12 ізотопів, зокрема ^{232}Th), радий (^{226}Ra) та радон (^{222}Rn , ^{220}Rn). Або ізотопи «звичайних» елементів, які здатні до радіоактивного розпаду (^{40}K ; ^{87}Rb ; ^{48}Ca ; ^{96}Zr та ін.). Найбільшу природну радіоактивність з цих елементів має калій. Космогенні радіоактивні ізотопи надходять в ґрунт з атмосфери, де вони виникають в результаті взаємодії космічного

випромінювання з ядрами стабільних елементів. До цієї групи належать тритій (^3H), берилій (^7Be , ^{10}Be) і вуглець (^{14}C) (Корсак, 2004).

Процес природної радіоактивності супроводжує Землю так давно, як давно існують на ній живі організми. З цієї причини все живе на Землі виникало, існувало та розвивалося при безперервному впливі цього геофізичного фактору. Концентрація природних радіонуклідів у ґрунтах істотно збільшується внаслідок технологічних процесів, пов'язаних з видобутком, переробкою та складуванням мінералів, які містять радіоактивні ізотопи, виробництвом і внесенням деяких мінеральних добрив; спалювання вугілля на теплових і електростанціях і т. п.

Вміст урану в промислових рудах складає в середньому 0.1-0.2%, тобто більш ніж 99,9% складають радіоактивні відходи. Результатом цього є надходження і концентрування на денній поверхні величезної кількості природних радіонуклідів. Найбільшу небезпеку в цьому випадку представляють елементи 3-х радіоактивних сімейств ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th і продукти їх розпаду. Джерелами забруднення території радіоактивними елементами на *етапах видобутку урану* є кар'єри, шахти, хвостосховища; виділення радіоактивних газів, в першу чергу, радону з руд і відходів; застосування рудних порід як місцевих будівельних матеріалів, зокрема при будівництві доріг. Рівень випромінювання в деяких районах, зокрема у населених пунктах (Кропивницький, Жовті Води) прилеглих до копалин в 30-100 разів перевищує фонові значення (Корсак, 2004).

Неминуче радіоактивне забруднення ґрунтів відбувається природними радіонуклідами в результаті *виробництва і застосування калійних добрив*. Зокрема калійні добрива є джерелом додаткового надходження ^{40}K в ґрунт. Після внесення деяких видів калійних добрив у ґрунт вміст ^{40}K становить 37-1100 Бк/кг, тоді як у добривах вміст ^{40}K становить приблизно 6000 Бк/кг.

Природні фосфорити, як правило, містять в 10-100 разів більше урану, ніж його середній вміст у земній корі. Іноді концентрація урану в фосфоритах досягає промислових величин. Тривале використання

фосфорних добрив призводить до значного збільшення вмісту урану та продуктів його поділу в ґрунтах. При цьому найбільше зростає кількість доступних для рослин форм радіонуклідів: водорозчинних в 10 разів, кислоторозчинні в 4 рази, порівняно з вихідною породою. Водночас з цим при видобутку фосфоритів і їх переробці утворюються величезні відвали із *фосфогіпсу* з вмістом радіонуклідів у них вище, ніж ГДК. Це створює проблеми, пов'язані з переробкою і захороненням таких відходів, а також рекультивацією даних територій. При постійному використанні фосфогіпсу як меліоранту солонців та солонцевих ґрунтів можливе накопичення радіонуклідів, зокрема ^{90}Sr .

Штучна радіоактивність обумовлена надходженням у ґрунт радіоактивних ізотопів, що утворюються в результаті атомних вибухів в атмосфері, при утилізації відходів атомної промисловості, а також у результаті аварій на атомних підприємствах та випадкових попаданнях у довкілля. Найбільшу небезпеку з цієї точки зору викликають ізомери ^{90}Sr і ^{137}Cs , оскільки саме вони обумовлюють штучну радіоактивність, характеризуються тривалим періодом піврозпаду (близько 30-ти років), мають високу енергію випромінювання і здатні активно включатися в біологічний кругообіг. Загальним для ^{90}Sr і ^{137}Cs є досить повне їхнє поглинання твердою фазою ґрунту, тому основна їхня кількість (80-90 %) закріплюється у верхньому горизонті (0-10см). При цьому найбільшу сорбцію мають ґрунти з високим вмістом гумусу, багаті мулистою фракцією і з монтморилонітовим та гідрослюдним складом глинистих мінералів. За своїми властивостями ^{90}Sr близький до кальцію, а ^{137}Cs до калію. Тому поведінка цих радіоізотопів у ґрунті подібна до поведінки кальцію і калію. Значна частина радіонуклідів цезію і стронцію фіксується ґрунтами за типом обмінного поглинання, хоча ^{137}Cs здатний і до необмінного поглинання. Міграція радіонуклідів також залежить від міцності зв'язків із ґрунтом. У легких ґрунтах вона більш інтенсивна ніж у важких.

Забруднення значної території України після аварії на Чорнобильській АЕС є теж джерелом штучної радіоактивності.

Динаміка радіоактивних елементів у ґрунтах

Вміст в ґрунтах радіоактивних елементів незначний і тому вони не впливають на зміну основних властивостей ґрунту: реакцію ґрунтового розчину, рухомість елементів живлення рослин тощо. Важливе значення для характеристики ґрунтів має гранична концентрація радіоактивних речовин, які надходять з ґрунту в рослинні організми, розподіл їх по профілю та швидкість самоочищення ґрунту від радіоактивного забруднення.

Динаміка радіонуклідів у ґрунтах була добре вивчена на забрудненій в результаті аварії на Чорнобильській АЕС території (ЧАЕС). В ґрунти навколишніх територій потрапили різні радіоактивні елементи (^{134}Cs , ^{137}Cs ; ^{141}Cs ; ^{144}Cs ; ^{90}Sr та інші). Найбільша частина від їх суми припадає на ^{134}Cs ; ^{137}Cs і ^{90}Sr . Проведені в 1986-1989 роках геохімічні дослідження ґрунтів у 30-кілометровій зоні ЧАЕС показали, що механізми міграції даних елементів різноманітні і залежать від форми сполук, в складі яких були вони викинуті з реактора, особливостей клімату і властивостей ґрунту. В основному переміщення радіонуклідів відбувається внаслідок біологічного перемішування ґрунтової маси, вилуговування часток радіоактивного пального крізь пори ґрунту та руху ґрунтової вологи, яка містить розчинені і колоїдні форми радіоактивних елементів (Надточій та ін, 2010).

Потрапляючи в ґрунт, частки радіоактивного пального зазнають хімічних змін, в результаті чого виникають обмінні і необмінні форми сполук. Обмінні форми вбираються ГВК в кількості, яка зумовлена ємністю вбирання цього ґрунту. Наприклад, оскільки дерново-підзолисті ґрунти Київського та Житомирського Полісся мають низьку ємність вбирання, то обмінні форми ^{90}Sr і ^{137}Cs фіксуються ґрунтом лише частково (Надточій та ін., 2010). В цих ґрунтах швидкість вилуговування ^{90}Sr більша, ніж швидкість його закріплення. Частина цього ізотопу в розчиненому стані

мігрує в нижні горизонти ґрунту. Але при випаданні таких сполук на ґрунти з високою ємністю вбирання (сірі лісові, чорноземи, каштанові) проходить майже повне їх закріплення ґрунтом.

^{90}Sr і ^{137}Cs за хімічними властивостями є аналогами Ca і K . Тому поведінка їх в біологічному кругообігу речовин подібна до поведінки зазначених елементів. Кореневі системи рослин однаково засвоюють як кальцій, так і стронцій, як калій, так і цезій. Щоб зменшити засвоєння рослинами зазначених радіоактивних ізотопів, треба підвищувати концентрацію Ca і K внесенням мінеральних добрив (Надточій та ін, 2010; Романчук, 2012).

Розподіл радіоактивних елементів по профілю ґрунту залежить від гранулометричного складу і водного режиму. На глинистих і суглинкових ґрунтах з непромивним режимом основна частина радіонуклідів антропогенного походження протягом багатьох років зберігається у верхньому (до 10 см) шарі. Отже, швидкість вертикальної міграції на таких ґрунтах дуже низька. Значно швидше мігрують радіонукліди вглиб піщаних ґрунтів. За 10-15 років вони проникають на глибину до 40-50 см. При досягненні рівня ґрунтових вод вони починають мігрувати горизонтально і можуть потрапити в гідрологічну мережу (Іванов, 2004).

Отже, процес самоочищення ґрунтів від радіоактивного забруднення залежить від тривалості життя радіоактивних ізотопів та їх міграційної здатності. Прискорити цей процес можна лише вивезенням з поля біомаси рослин, яка ввібрала радіоактивні елементи з ґрунту.

Вторинний горизонтальний перерозподіл радіонуклідів пов'язаний ще і з процесами водної та вітрової ерозії. В залежності від інтенсивності розвитку ерозійних процесів уміст радіонуклідів в орному шарі в депресивних елементах рельєфу може підвищуватися на 75 % від початкових значень. Відповідно змінюються в часі і коефіцієнти переходу радіонуклідів з ґрунту в рослини. Перехід в зернові культури і сіно багаторічних трав цезію-137 за післяаварійний період у порівнянні з 1986-88 роками зменшився на

порядок, але інтенсивність транслокації стронцію-90 практично не змінилася (Надточій та ін., 2010; Романчук, 2012).

Вміст радіонуклідів у сільськогосподарській продукції залежить не тільки від щільності забруднення, але і від типу ґрунтів, їх гранулометричного складу і агрохімічних властивостей, а також біологічних особливостей вирощуваних культур. Доступність радіонуклідів рослинами і рівень забруднення продукції залежить від міцності фіксації як цезію-137, так і стронцію-90 у ґрунті. За період з 1987 по 2015 роки частка фіксованого цезію-137 збільшилася майже у 3 рази і становить 83-98 % від його валового вмісту. Для стронцію-90, навпаки, характерне переважання доступних для рослин форм, частка яких становить лише 57-81 % від валового вмісту і має тенденцію до підвищення в часі. Для забезпечення прогнозу забруднення сільськогосподарської продукції необхідно періодично уточнювати коефіцієнти переходу радіонуклідів з ґрунту в урожай.

Подальша міграція радіонуклідів за біологічними харчовими ланцюгами залежить, перш за все, від їх розчинності. При випаданні таких частинок на силікатні ґрунти зазвичай відбувається тільки механічне забруднення рослин. А при випаданні радіоактивних частинок, що містять радіоактивний ^{14}C на поверхню рослинного покриву, радіонукліди здатні проникати через листя і стебла рослин, та накопичуватися в них (Іванов, 2004; Господаренко, 2010; Надточій та ін., 2010; Романчук, 2012).

3.4. Забруднення ґрунтів пестицидами

Хлорорганічні пестициди

Хлорорганічні пестициди – найбільш стійкі, токсичні та колись дуже поширені препарати з надвисокими і вираженими кумулятивними властивостями, високою і помірною стійкістю у довкіллі. Введення хлору в органічну сполуку надають їй біологічну активність, яка проявляється у блокуванні важливих біологічних процесів в мікроорганізмах, рослинах та

тваринах, тому вони використовуються для боротьби з шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами та тваринами. Високотоксичні, нейротропні отрути, уражають кровотворну систему, печінку, нирки, змінюють гормональну систему та згубно впливають на розвиток ембріона. Також в процесі виробництва цих пестицидів і в ході їх метаболізму в довкіллі утворюються *діоксини*.

У минулі роки хлорорганічні пестициди, широко застосовували для захисту рослин від комах і кліщів (ДДТ, ГХЦГ, гептахлор, поліхлорпінен, поліхлоркамфен та ін.) У зв'язку з тим, що більшість хлорорганічних пестицидів повільно руйнуються в довкіллі, накопичуються в тканинах продуктивних тварин і тим самим знижують санітарну якість харчових продуктів, їх застосування в сільському господарстві України заборонено (Проданчук, 2003; Горбатов, 2008).

Фосфорорганічні пестициди

Фосфорорганічні пестициди являють собою складні ефіри: фосфорної кислоти – діметилдіхлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метіл-нітрофос; дітіофосфорної – карбофос, рогор. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Велика частина їх розкладається в рослинах, ґрунті, воді протягом одного місяця, але окремі інсектициди та акарициди можуть зберігатися протягом року. Основними реакціями розкладання практично всіх фосфорорганічних пестицидів є гідроліз і окислення. Ці реакції протікають як у атмосфері, так і у воді, ґрунті та у більшості біологічних систем. В анаеробних умовах під впливом мікроорганізмів можуть протікати процеси відновлення. Швидкість гідролізу залежить від рН і температури.

Розкладання органічних сполук фосфору у воді, у ґрунті й у рослинному і тваринному організмах протікає значно швидше і з утворенням найпростіших нетоксичних продуктів, хоч у деяких випадках на першій стадії метаболізму утворюються речовини більш токсичні, ніж вихідний

продукт. Досить швидко відбувається деградація органічних сполук фосфору під впливом мікроорганізмів, а також в організмах комах і кліщів. Для вивчення можливості забруднення пестицидами об'єктів довкілля необхідно враховувати не тільки швидкість розкладання основної речовини з утворенням продуктів, які володіють меншою токсичністю, а й швидкість розкладання усіх продуктів до найпростіших сполук (CO_2 , H_2O , H_3PO_4 та ін.).

Пестициди, що відносяться до фосфорорганічних речовин, за невеликим винятком, є високо і середньотоксичними, володіють слабо вираженими кумулятивними властивостями, досить швидко інактивуються в довкіллі. Механізм їх токсичної дії пов'язаний з розладом функцій центральної та периферійної нервової системи (Горбатов, 2008).

Ртутьорганічні сполуки

Найбільш несприятливими властивостями з гігієнічної точки зору володіють *ртутьорганічні сполуки* - гранозан і меркуран. Вони відносяться до сильнодіючих сполук за токсичністю, довгостроково зберігаються у довкіллі та мають яскраво виражені кумулятивні властивості. Потрапляючи в організм людини, вони депонуються в печінці, нирках, головному мозку. Зв'язування ними сульфгідрильних груп тканинних білків призводить до різноманітних метаболічних зрушень і порушень функцій життєво важливих органів і систем.

Сфера застосування гранозана і меркурана в сільському господарстві вельми обмежена: вони використовуються тільки для *протруювання призначеного для посіву зерна з метою забезпечення його збереження і високої схожості*. При цьому зерно фактично перестає бути харчовим продуктом через надзвичайно високої концентрації в ньому отрутохімікатів.

Пестициди, що є ртутьорганічними сполуками, використовують в сільському господарстві для захисту рослин від бактеріальних і грибкових захворювань. Вони застосовуються у вигляді порошків і розчинів для протруєння насіння зернових, технічних, овочевих і декоративних культур.

Найбільш широко використовуються такі: 1) етилмеркурхлорид, що є основою гранозану; 2) етилмеркурфосфат; 3) меркуран – суміш етилмеркурхлориду і гаммаізомерагексахлорана. Всі препарати цієї групи мають високу токсичність, стійкість і яскраво виражені кумулятивні властивості. Органічні сполуки ртуті, проникаючи в організм через органи дихання і шлунково-кишковий тракт, затримуються в мозку, печінці, нирках, стінці жовчного і сечового міхура.

Попадаючи в організм, отрута легко переходить гемато-енцефалічний бар'єр і вибірково вражає мозок. Виділення проходить повільно через нирки і кишковик. Ртутьорганічні сполуки відносяться до ферментних отрут, що зв'язують сульфгідрильні (тіолові) SH-групи. Різко порушується функція ферментних систем, що проявляють активність лише при наявності вільних SH-груп. Дезактивація тіолових груп багаточисельних ферментів вуглеводного, жирового і білкового обміну викликає глибокі трансформації в тканинному просторі (Проданчук, 2003; Горбатов, 2008)

Похідні карбамінової кислоти

Похідні *карбамінової кислоти* займають значне місце серед сучасних пестицидів через те, що вони є високоефективними інсектицидами, фунгіцидами, гербіцидами. До препаратів цієї групи відносяться такі карбамати (Горбатов, 2008):

- севін – застосовується проти шкідників виноградників, плодкових культур, бавовників, має середню токсичність;
- МТД – тетраметилтіурамдісульфід; використовується у вигляді порошків для протруєння насіння; середньотоксичний отрутохімікат;
- цинеб – використовується як фунгіцид, малотоксичний.

У більшості препаратів цього класу виражені кумулятивні властивості. Механізм дії похідних карбамінової кислоти зводяться до пригнічення активності холінестерази з мускарино- і нікотиноподібним ефектом. Сполуки цього типу є отрутами паренхіматозної і нейротропної дії (Проданчук, 2003).

Стойкі органічні забрудники-ксенобіотики

Деякі хімікати одержали назву «стійкі органічні забрудники» (СОЗ, persistent organic pollutants, POP) (UNEP, 2010). Ці сполуки або синтезовані штучно, або є побічними продуктами виробництва, а тому біологи називають їх *ксенобіотиками* – (xeno - чужий, лат.), тобто сполуками, що є чужими для біоти (для довкілля).

На міжнародному рівні (Стокгольмська конференція, 2001) визнається необхідність прийняття негайних глобальних заходів у зв'язку з наступними 12 СОЗ («Брудна дюжина» речовин):

- *пестициди* – алдрін, хлордан, ДДТ (існує обмежене виробництво та використовується тільки як засіб боротьби с малярією), діелдрин, ендрин, гептахлор, мірекс, токсафен;
- *промислові хімікати* – гексахлорбензин (також застосовується як пестицид)**; ПХД (поліхлордифеніл)**;
- *випадкові побічні продукти* – діоксини**, фурани**.

У 2009 році був сформований додатковий список з 9 речовин, але не всі країни приєдналися до поправки (Корсак, 2004).

Міграція пестицидів у ґрунтовому профілі

Міграція пестицидів у ґрунтовому профілі відбувається в основному за рахунок капілярно-гравітаційного переміщення води. Швидкість міграції і глибина проникнення пестицидів залежать від безлічі факторів, пов'язаних як з ґрунтово-кліматичними особливостями (гранулометричним складом, вмістом колоїдів і сорбційною здатністю ґрунтів, кількістю опадів тощо), так і з властивостями та дозами внесених в ґрунт препаратів.

У разі фільтрації під дією сил гравітації перенесення препарату через ґрунтовий профіль зазвичай є комбінацією двох процесів: фронтального потоку і «переважного» масопереносу. Фронтальний потік є однорідний рух води і розчинів через ґрунт. Такий рух розчинів багато в чому обумовлений

наявністю в структурному ґрунті макропор (тріщини, ходи ґрунтової фауни, канали за ходами коренів і т. п). Фронтальний потік визначає переміщення основної маси пестициду, тоді як транзитним потоком переносяться лише мікрокількості препарату. У зоні помірного клімату основна кількість токсикантів в більшості випадків локалізується в шарі 0-30 см. Проникнення незначної кількості пестицидів на велику глибину до 50-80 см, а в окремих випадках до 100-120 см, спостерігається, як правило, у ґрунтах, які характеризуються легким гранулометричним складом і низьким вмістом гумусу, в умовах надмірного зволоження, а також при збільшенні доз або при багаторазовому застосуванні пестицидів. Глибина проникнення окремих пестицидів у межах кожного з класів органічних сполук залежить переважно від ступеня поглинання їх ґрунтом і ступеня розчинності (Овчинникова, 1987). Спадний гравітаційний потік води, який був спричинений атмосферними опадами або талими водами, визначає тотальне зменшення (на 80-85 %) початкової концентрації хімікату в якому завгодно ґрунтовому горизонті (Бондарєв, 1988; Радионовская, 2012; Городиська, 2013).

Деструкція (детоксикація) пестицидів у ґрунті

При вивченні наслідків систематичного застосування пестицидів була встановлена можливість їх перетворення на нетоксичні сполуки шляхом повного розкладання або утворення деяких нетоксичних хімічних комплексів. Це явище отримало назву *детоксикації* або *деструкції*. Зазвичай виділяють групи фізичних, фізико-хімічних і біологічних факторів деструкції.

До *фізичних чинників* відносять сорбцію пестицидів високодисперсними мінералами і органічними ґрунтовими колоїдами. Ефективність цього процесу залежить від властивостей ґрунту, природи та властивостей адсорбенту, кліматичних і екологічних факторів. Так, внесені в ґрунт в період холодної та сирієї погоди пестициди зв'язуються верхнім шаром ґрунту, а тому на цьому етапі, як правило, вживаються різні запобіжні

заходи від їх вимивання та розкладання. При потеплінні вони десорбуються і знову проявляють свою активність. Через деякий час після внесення пестициду в ґрунті встановлюється певна рівновага між сорбованими пестицидами і токсикантами, які знаходяться в розчині. Про ступінь десорбції токсикантів судять за змістом його в рідкій фазі ґрунту. До фізичних факторів детоксикації відносять також випаровування і термічний розклад. Ступінь випаровування пестицидів з ґрунту сильно залежить від його вологості – сорбція легколетких пестицидів сухим ґрунтом набагато вища, ніж сорбція вологим. Розкладання токсикантів посилюється з підвищенням температури.

З фізико-хімічних факторів деструкції речовин-ксенобіотиків найбільш істотним є фоторозкладення (фотоліз), початком якого є дія довгохвильових ультрафіолетових променів сонячної радіації. При цьому відбувається фотоокислення багатьох пестицидів та їх метаболітів, які знаходяться на поверхні ґрунту. На цьому етапі фотолітичного розкладання пестициду особливого значення набуває взаємодія його з молекулами ґрунтової води. Важливу роль відіграє рН розчину, який утворюється в поверхневих шарах ґрунту, його температура властивості присутніх в водному розчині інших сполук. Під дією короткохвильової частини сонячної радіації багато фенолів та близьких до них сполук здатні перетворитися у менш токсичні продукти.

Хімічні перетворення пестицидів в ґрунті в основному являють собою гідролітичні та окисні процеси, швидкість яких залежить від виду та числа атомів галоїдів, довжини вуглеводневого ланцюжка тощо. Збільшення контакту токсикантів з ґрунтом прискорює гідроліз (наприклад, колоїдна фракція ґрунту каталізує реакції пестицидів з активними частками ґрунтових компонентів). Значна роль в хімічному розкладанні пестицидів пов'язана з вільними радикалами. Джерелами вільних радикалів в ґрунті є гумінові кислоти, а також смоли, пігменти, антибіотики, вітаміни.

Біологічне перетворення і розкладання пестицидів у ґрунті обумовлено, головним чином, мікробіологічною детоксикацією. Встановлено, що

мікробіологічне розкладання пестицидів є головним шляхом детоксикації ґрунтів, а будь-яка активізація мікробіологічної діяльності сприяє зникненню отрутохімікатів з ґрунтів. Швидкість мікробіологічного розкладання пестицидів у ґрунті визначається вмістом гумусу, температурою і вологістю ґрунту, вмістом поживних речовин та іншими факторами. Хороші умови для розвитку ґрунтових мікроорганізмів інтенсифікують і біологічну детоксикацію пестицидів.

Деструкція пестицидів, є важливою екологічною функцією ґрунтової мікробіоти. Активну участь у деструкції хімічних речовин беруть автоморфні мікроорганізми, які можуть змінювати хімічну будову молекул ксенобіотиків, або фрагментально, або повністю розкласти ксенобіотики до CO_2 , H_2O , H_2 , NH_3 (Іутинська, 2006).

Проте у мікробній трансформації пестицидів є і зворотній негативний бік, оскільки проміжні продукти, що є фрагментами вихідних сполук, за своїми токсичними властивостями часто можуть конкурувати з пестицидами. Наприклад, в процесі деградації гербіциду ордрам, який використовується на посівах рису, утворюється декілька кетопохідних, які значно більш токсичні ніж вихідний продукт (Надточій та ін., 2010).

Реально в ґрунті на пестициди діють одночасно і фізичні, і фізико-хімічні, і хімічні, і біологічні чинники. А отже в цілому на швидкість розкладання пестицидів у ґрунті впливає гранулометричний склад ґрунту, реакція його середовища, гідротермічні умови. На суглинних ґрунтах пестициди розкладаються швидше, ніж в ґрунтах легкого складу, а хлорорганічні пестициди у кислому ґрунті зберігаються довше, ніж в лужному. Органічна речовина ґрунту зв'язує багато пестицидів в водонерозчинні і важкодоступні для ґрунтових організмів форми, внаслідок чого токсиканти не піддаються гідролізу і, попри високу біологічну активність гумусованих ґрунтів, зберігаються в них тривалий час. Підвищена температура ґрунту сприяє десорбції пестицидів, зв'язаних з колоїдами. На ці

процеси також впливають окисно-відновні умови ґрунту: одні пестициди швидше метаболізуються в анаеробних умовах, інші – в аеробних.

3.5. Вплив кислотних опадів на ґрунт

Дощова вода вважається такою, яка має кислу реакцію, якщо її рН менше ніж 5. В наш час дощова та снігова вода часто є просто слабким розчином сірчаної та азотної кислоти. Навіть нормальна дощова вода має слабкокислу реакцію через наявність у повітрі діоксиду вуглецю.

Кислотний дощ утворюється в результаті реакції між водою та речовинами, що забруднюють атмосферу, а саме: оксидами сірки (SO_2 і SO_3) та оксидами азоту (NO_2 , N_2O_3). Ці речовини викидаються в атмосферу автомобільним транспортом, а також в результаті діяльності металургійних підприємств та теплових електростанцій. Сполуки сірки, сульфідів, самородна сірка містяться у вугіллі та у рудах. Особливо багато сульфідів міститься в бурому вугіллі, при спалюванні якого утворюються летючі сполуки - оксид сірки (сірчистий ангідрид) та сірководень. Остання сполука утворюється в малих кількостях при недостатньому випалюванні або неповному згорянні, при низькій температурі.

Різні сполуки азоту містяться в вугіллі, і, особливо, в торфі (азот, як і сірка, входить до складу біологічних структур, з яких утворилися ці корисні копалини). При спалюванні таких копалин утворюються оксиди азоту.

Оксиди сірки та азоту, вступаючи в реакцію з водою атмосфери, під впливом сонячного випромінювання, або так званих «фотохімічних реакцій» перетворюється в розчини кислот– сірчаної, сірчистої, азотистої та азотної, які разом зі снігом або дощем випадають на поверхню ґрунту. Є свідчення, що після подібного дощу спостерігається зменшення рН на півтори одиниці у вертикальному розрізі ґрунтів до глибини 35 см.

При попаданні кислотних опадів у ґрунт підкислюється ґрунтовий розчин, що призводить до:

- руйнації кристалічних решіток мінералів та появи у ґрунтовому розчині токсичного для рослин алюмінію;
- пригнічення мікробіологічної діяльності;
- погіршення фізичних та водно-фізичних властивостей ґрунтів;
- збіднення і зниження родючості ґрунту у зв'язку з нестачею поживних речовин.

Нормування впливів «кислотних опадів» на ґрунт виконується на основі групування ґрунтів за ступенем кислотності та лужності (ДСТУ 4362:2004), що наведено у таблиці 2.22.

3.6. Нормування вмісту у ґрунті важких металів, радіонуклідів та залишків пестицидів

Концепція ГДК

Визначення нормативів якості довкілля та харчових продуктів спирається на концепцію порогів впливу. Поріг шкідливої дії – це мінімальна доза речовини, при якій в організмі стаються зміни, що виходять за межі нормальних фізіологічних реакцій. Отож, гранична доза речовини (або поріг дії) викликає в біологічного організму реакцію, що порушує його нормальний стан.

Гранично допустимі концентрації (ГДК) – це такий норматив вмісту шкідливих речовин в одиниці об'єму повітря, води; маси харчових продуктів або ґрунту, який практично не впливає на здоров'я людини в певний проміжок часу і не викликають негативних наслідків у його потомства.

Методика нормування вмісту хімічних речовин в ґрунті відрізняється від методик для інших середовищ тим, що *контакт людини з ґрунтом найчастіше не прямий, а опосередкований*. Він відбувається за ланцюжками: «ґрунт-рослина-людина» або «ґрунт-рослина-тварина-людина» або «ґрунт-повітря-людина» або «ґрунт-вода-людина».

ГДК хімічних речовин у ґрунтах – це така їх концентрація, при якій вода і повітря, що контактують з цим ґрунтом, а також живі організми, що пов'язані з ним трофічними ланцюгами (перш за все, це рослини) безпечні для живих організмів. На цій підставі гранично допустимі концентрації хімічних речовин для ґрунтів встановлюються за чотирма обов'язковими показниками:

- загальносанітарним показником (що узвичаєно для інших природних середовищ),
- міграційним водним,
- міграційним повітряним,
- транслокаційним.

Загальносанітарний показник характеризує вплив речовини на здатність ґрунту до самоочищення, а також вплив забрудника на ґрунтовий мікробіоценоз у кількостях, які докорінно не змінюють базові мікробіологічні процеси у ґрунті. Показники *водної й повітряної міграції* характеризують здатність ґрунтів створити безпечний рівень вмісту цих речовин, відповідно, у поверхневих та ґрунтових водах та у приземному шарі повітрі. *Транслокаційний* показник вказує на здатність ґрунтів забезпечити допустимий вміст хімічних речовин у рослинах (зокрема, у сільськогосподарських і, в першу чергу, у тих, які споживаються безпосередньо без попередньої переробки). Як правило, за щонайменшим рівнем названих показників і встановлюється ГДК для ґрунтів.

Крім ГДК інколи використовується *тимчасовий норматив ОДК* (орієнтовно допустима кількість), який одержують розрахунковим шляхом і переглядають кожні 3 роки або змінюють на ГДК після отримання необхідних додаткових даних.

Кларки ґрунтів

Нормування вмісту забрудників у ґрунтах, згідно вище визначеної концепції ГДК, пов'язано з визначенням якогось мінімального значення

вмісту у ґрунті забрудника є не пересічно важкою і вкрай суб'єктивною задачею. А тому в якості еталонного значення при розробці ГДК та ОДК враховується *фоновий вміст хімічного елемента* або у навколишньому середовищі, або в антропогенно не перетворених ґрунтах, який має назву «*кларкове число*» (або «*кларк*»). Кларк вказує на природний середній вміст певного хімічного елемента у ґрунті. Цей вміст визначається або у об'ємних відсотках (%), або у мільйонних частках (г/т або мг/кг).

Зараз найкраще визначені кларкові числа для міських ґрунтів (Алексеенко, Алексеенко, 2014), які формуються під постійним та інтенсивним впливом антропогенної діяльності. Можна вважати, що ці ґрунти зазнали найбільшого техногенного тиску в порівнянні з іншими геохімічними системами біосфери в цілому. Встановлення кларків міських ґрунтів обумовлено необхідністю застосовувати якісь «відправні точки» відліку вмісту певних речовин, своєрідні часові «репери» для наступних висновків про забруднення ґрунтів населених пунктів.

Що стосується кларків орних ґрунтів, то вони залежать, у першу чергу, від хімічного складу ґрунтоутворної породи та специфіки ґрунтоутворення певних ґрунтів. Процес перетворення рослинних решток у гумус супроводжується інтенсивною акумуляцією певних хімічних елементів у гумусовому горизонті. Важливим фактором вертикальної диференціації хімічних елементів у ґрунтах є вертикальна міграція водних розчинів і пов'язане з нею вилуговування. Різне поєднання процесів біогенної акумуляції та вилуговування призводить до формування в розрізі ґрунтових горизонтів з особливими фізико-хімічними умовами. При цьому в ґрунтах на межі різних горизонтів часто з'являються певні геохімічні бар'єри, де відбувається концентрація окремих хімічних елементів (їх сполук). Отже процес генезису ґрунтів практично завжди призводить до вертикальної диференціації хімічних елементів.

В результаті з однорідної гірської породи поступово формується ґрунтовий профіль з горизонтами, які відрізняються за своїми геохімічними

Таблиця 3.1. Регіональні кларки важких металів для ґрунтів України, мг/кг (Медведев, 2012).

Зона		Елементи									
		Pb	Zn	Mn	Cu	Co	Mo	Sr	Cr	V	Ni
Полісся	середнє	11,4	42	395	8	10	2,4	118	39	16	12
	діапазон	6-24	8-96	75-1400	1,4-20	2,5-20	1,5-5,0	80-520	20-67	8-29	9-12
Лісостеп	середнє	10	52	735	20	17	2,8	119	51	52	26
	діапазон	-	20-90	240-3000	10-48	8-40	0,9-6,3	52-250	18-100	16-201	10-80
Степ	середнє	13	62	670	27	16	3,8	142	85	68	25
	діапазон	10-15	33-100	200-1600	10-64	8-27	2,9-5,6	100-220	40-150	42-130	19-40
Крим:Степ	середнє	10	69	845	31	24	1,8	112	96	119	53
	діапазон	-	40-190	520-1100	12-47	10-30	2,0-3,8	30-300	40-156	33-120	10-47
Крим: Гори	середнє	-	60	933	83	27	1,1	-	-	253	53
	діапазон	-	45-70	500-1267	55-125	23-32	0,5-1,7	-	-	148-267	43-63
Предкарпат- тя	середнє	-	84	676	23	17	-	-	90	106	39
	діапазон	23-168	45-237	150-1575	5-79	5-32	0,4-3,0	138-145	30-282	49-282	8-110
Карпати: Гори	середнє	61	50	924	25	21	-	-	140	71	31
	діапазон	-	45-70	500-1500	20-40	15-40	-	126-145	100-160	46-90	25-40

особливостями. При вивченні ґрунтів заведено виділяти «головний горизонт», або «центр ґрунту», що визначає його своєрідність в цілому. Як правило, таким центром є верхній горизонт Н (Перельман, Касимов, 1999). У ньому найбільш енергійно розкладаються органічні речовини і відзначається найбільша напруга всіх геохімічних процесів. Лише іноді «центром ґрунтів» стає будь-якої іншої горизонт. Наприклад, в солонцях центром вважають солонцевий горизонт S.

Однією з відмінних геохімічних особливостей ґрунтів є виключна просторова нерівномірність поширеності хімічних елементів. Вміст більшої частини хімічних елементів у ґрунтах різних районів може відрізнятися в сотні і тисячі разів. Найменший розкид в цій геохімічній системі характерний для таких найбільш поширених елементів, таких як Si, Al. Їх середні вмісти в ґрунтах різних регіонів зазвичай змінюються лише у десятки разів. У зв'язку з цим для геохімічної характеристики ґрунтів певного регіону доцільно використовувати фонові вмісти елементів, а при використанні середніх вмістів елементів, бажано вказувати їх помилку, та ще і з певною ймовірністю (Алексеенко, Алексеенко, 2014).

Таблиця 3.2. ГДК для ґрунтів України, мг/кг ґрунту

Елементи	ГДК з урахуванням фону (кларку)	Показники шкідливості			
		Транс локаційний	Водно- міграційний	Повітряно- міграційний	Загально- санітарний
Валовий вміст					
Марганець	1500	3500	1500	-	1500
Ванадій	150	170	350	-	150
Ванадій + Марганець	100+1000	150+1500	200+2000	-	100+1000
Миш'як	2,0	2,0	15	-	10
Ртуть	2,1	2,1	33,3	2,5	5,0
Свинець	30(фон+20)	35	260	-	30
Свинець + Ртуть	20+1	20+1	30+2	-	30+2
Сурма	4,5	4,5	4,5	-	50
Мідь	55(фон+35)	-	-	-	-
Нікель	85(фон+45)	-	-	-	-
Цинк	100(фон+50)	-	-	-	-
Рухомі форми, що вилучаються ацетатно-амонійним буферним розчином із рН=4.8					
Кобальт	5,0	25	>100	-	5,0
Мідь	3,0	3,5	72	-	3,0
Нікель	4,0	6,7	14	-	4,0
Цинк	23	23	200	-	37
Свинець	6,0	За загально санітарним показником			
Фтор	2,8	За транс локаційним показником			
Хром	6,0	За загально санітарним показником			
Рухомі форми, що вилучаються ацетатно-амонійним буферним розчином за інших рН					
Марганець	рН=4,0	60			
	рН=5,1-6,0	80			
	рН=6,0	100			
Водорозчинні форми					
Фтор	10	10	10	-	25

Звичайно ж, у багатьох випадках визначальний вплив на концентрацію елементів у ґрунтах надають геохімічні і мінералого-петрографічні особливості ґрунтоутворних гірських порід. Отже, можна і апріорі, і спираючись на вже наявні дані, говорити про те, що певні геохімічні провінції відрізняються ще і за геохімічними особливостями ґрунтів. Це робить важливими визначення кларкового вмісту елементів в ґрунтах окремих регіонів. Оскільки такі регіони зазвичай представляють досить велику територію, то при розрахунку регіональних кларків хімічних елементів у ґрунтах роль інших (крім гірських порід) природних чинників нівелюється. У зв'язку з цим, жоден з них не буде так впливати на

Таблиця 3.3 Гранично допустимі кількості (ГДК) важких металів та елементів забруднювачів в ґрунтах, мг/кг.

Елементи	Рухомі форми	Валовий вміст
Кобальт	5,0	–
Мідь	3,0	Фон+35,0
Нікель	4,0	Фон+45,0
Свинець	6,0	Фон+20,0
Цинк	23,0	Фон+50,0
Фтор	2,8	–
Хром	6,0	0,05
Миш'як	–	2,0
Кадмій	0,7	3,0
Ртуть	–	2,1
Марганець	–	1500,0

Таблиця 3.4. Гранично допустимі кількості залишкових пестицидів в ґрунті, мг/кг.

Пестицид	ГДК
ДДТ і його метаболіти	0,1
ГХЦГ (сума ізомерів)	0,1
2,4 – Д (амінна сіль)	0,25

Таблиця 3.5. Групування ґрунтів за щільністю забруднення цезієм ^{137}Cs та стронцієм ^{90}Sr , $\text{Ки}/\text{км}^2$.

Радіонукліди	Зона			
	умовно чиста	посиленого контролю	добровільного гарантованого відселення	обов'язкового відселення
^{137}Cs	1,0	1,0-5,0	5,1-15,0	>15,0
^{90}Sr	<0,02	0,02 – 0,15	0,16 – 3,0	>3,0

геохімічний статус ґрунтів, як геолого-геохімічні особливості саме гірських ґрунтоутворюючих порід. Кларкові числа важких металів для ґрунтів України визначені фахівцями ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського та наведені у таблиці 3.1. Ці дані використовувалися при розробці методики ґрунтово-агрохімічного обстеження сільськогосподарських земель та створенні еколого-агрохімічних паспортів ґрунтів конкретних полів.