

УДК 63.502:504.57

DOI <https://doi.org/10.32851/2226-0099.2021.119.37>

БІОСОРБЦІЙНІ КОМПЛЕКСНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТАХ

Хохлов А.В. – к.т.н., с.н.с.,

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

Хохлова Л.Й. – к.т.н., с.н.с.,

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

У статті висвітлено результати досліджень властивостей та умов одержання гранульованого біосорбційного комплексного матеріалу на основі рослинного композиту й мікроорганізмів-деструкторів природного походження для детоксикації накопичених пестицидів у ґрунтах. Установлено взаємозв'язок між сорбційним зв'язуванням пестицидів біосорбційним композитом і деструкцією пестицидів мікроорганізмами-деструкторами, що іммобілізовані на поверхні носія. Композит складу: солома пшениці – торф – багаса цукрової тростяни, має поглинальну здатність до пестицидів. Композит є нетоксичним, технологічним, має спрямовану адсорбційну здатність, а головне, є біосумісним. Кожний складник композиту виконує певну функцію. Рослинний сорбент (солома пшениці) – активний поглинач органічного забруднювача, носій і джерело ферменту – жовтої лакази, який ініціює процес деструкції. Торф – консервант мікроорганізмів-деструкторів пестицидів і ксеропротектор, джерело органічного постачання. Багаса (відходи цукрової тростяни) – джерело полісахаридів та ефективний утримувач вологи. Адаптований мікробний складник природного походження забезпечує розкладання пестициду. Досліджено фізико-хімічні, сорбційні, деструктивні й технологічні особливості гранульованого біосорбційного матеріалу. Вивчено закономірності перетворення компонентів у гетерогенній системі ґрунт – біосорбційний композит – рослина при відновленні ґрунтів, забруднених агрохімікатами (пестицидами). Розроблено технологічні принципи виготовлення гранульованого біосорбційного комплексного матеріалу. Технологія виготовлення матеріалу складається з виготовлення матричного сорбційного композиту, нарощування (культивування) мікробної біомаси для біоактивації матричного матеріалу та виготовлення біоактивного сорбційного композиту. Гранулювання політичує рівномірну дію складників біосорбційного матеріалу. Відпрацьовано методичні рекомендації щодо практичного використання матеріалу в промислових умовах. Біосорбційний матеріал-детоксикант уноситься в забруднений ґрунт після закінчення функціональної дії агрохімікатів.

Ключові слова: грануляція, біоактивний сорбційний композит, іммобілізація, мікроорганізми-деструктори, пестициди, деструкція.

Khokhlov A.V., Khokhlova L.I. Biosorption complex materials for detoxification of pesticides in soils

The article reflects the results of studies of the properties and conditions for obtaining a granular biosorption complex material based on a plant composite and microorganisms-destroyers of natural origin for detoxification of accumulated pesticides in soils. The relationship between the sorption binding of pesticides by the biosorption composite and the destruction of pesticides by microorganisms-destroyers immobilized on the surface of the carrier has been established. Composite of wheat straw – peat – sugarcane bagasse has an absorbing ability to pesticides. The composite is non-toxic, technological, has a directed adsorption capacity, and, most importantly, is biocompatible. Each component of the composite has a specific function. Plant sorbent (wheat straw) is an active absorber of organic pollutants, a carrier and source of the enzyme – yellow laccase, which initiates the destruction process. Peat is a preservative of microorganisms-destroyers of pesticides and a xeroprotector, a source of organic food. Bagasse (sugar cane waste) is a source of polysaccharides and an effective moisture retainer. The adapted microbial component of natural origin ensures the degradation of the pesticide. Physicochemical, sorption, destructive and technological features of granular biosorption material have been investigated. The regularities of the transformation of components in the heterogeneous system soil – biosorption composite – plant during the restoration of soils contaminated with agrochemicals (pesticides) have been studied. Technological principles for the production of granular biosorption complex material have been developed. The manufacturing technology of the material consists

of the manufacture of a matrix sorption composite, the growth (cultivation) of microbial biomass for bioactivation of the matrix material and the manufacture of a bioactive sorption composite. Granulation improves the uniform action of the components of the biosorption material. The methodological recommendations for the practical use of the material in industrial conditions have been worked out. The biosorptive detoxifying material is introduced into the contaminated soil after the end of the functional action of agrochemicals.

Key words: granulation, bioactive sorption composite, immobilization, destructive microorganisms, pesticides, destruction.

Постановка проблеми. На сучасному етапі історичну перспективу людства визначає екологічний фактор. Тому основою сталого розвитку є пропорційність відносин у триаді «людина – господарство – природа», що забезпечує перехід до такого способу взаємодії суспільства, який характеризується як епоха ноосфери. Хімічні речовини, до яких належать пестициди, являють собою ксенобіотики, тобто речовини, чужі щодо природного середовища, що не входять у природний біотичний кругообіг. Інтенсифікація сільського господарства, перехід до індустріальних методів виробництва, створення великих агропромислових і тваринницьких комплексів, широкий розмах меліоративного будівництва та хімізації сільськогосподарських угідь з метою сталого нарощування продовольчого фонду країни вимагають особливо уважного й дбайливого ставлення до ґрунту. Забруднення біосфери хімічними сполуками, що використовуються в землеробстві, є однією з негативних проблем сучасності. Важливе місце серед них займають хімічні засоби захисту рослин – пестициди.

Пестициди раніше називалися, як воно є, «отрутохімікати» [1, с. 353; 2, 37–41; 3, с. 200–201]. Головна їх властивість і роль – знищувати різні форми життя: бур'яни, грибки, бактерії, комахи, гризуни. Пестициди використовуються в сільському господарстві й садівництві для боротьби зі шкідниками. Згідно з класифікацією за походженням діючого інгредієнта, пестициди підрозділяються на неорганічні, органічні, біологічні [4, с. 261; 5, с. 329–331]. Але хімічні засоби надають лише тимчасову допомогу, оскільки з часом сприяють виробленню стійкості до постійно застосовуваних засобів. Це викликає необхідність використання нових ще сильніших речовин, які паралельно посилюють негативний вплив на ґрунт, воду, повітря, якість продукції, на корисну флору і фауну, тим самим прискорюючи процес порушення біологічної рівноваги в природному середовищі.

Зростання масштабів застосування пестицидів, зокрема гербіцидів, ставить перед дослідниками відповідальне завдання розробки ефективних заходів щодо запобігання небажаним наслідкам інтенсивної хімізації. Метод біодеградації забруднювача за рахунок використання мікроорганізмів-деструкторів як у вільному стані, так й іммобілізованих на поруватому носії є найбільш доцільним для руйнування забруднення в ґрунтах. Іммобілізація мікробних клітин-деструкторів забруднення на поверхні сорбційного носія підвищує ефективність їх деструктивної дії. Актуальним є створення біосорбційних композитів широкого спектру дії на основі рослинної сировини та природного консорціуму мікроорганізмів-деструкторів для детоксикації ґрунтів, забруднених пестицидами різного хімічного складу. Сорбенти-носії повинні володіти високою хімічною стійкістю, механічною міцністю й достатньою проникністю для субстратів, біологічною сумісністю та технологічністю. Рішенням проблем біоремедіації ґрунтів є створення біосорбційних комплексів, у яких мікроорганізми-деструктори закріплюються на носіях, сорбційно-активних щодо забруднювача та мікроорганізмів-деструкторів ксенобіотиків (пестицидів). Застосування таких біосорбційних комплексів дає певні економічні й технічні переваги для відновлення забруднених ксенобіотиками ґрун-

тів. Перспективними сорбентами для використання їх як носія мікробних клітин є рослинні сорбційні матеріали та їх композиції.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із важливих шляхів очищення ґрунтового середовища від ксенобіотиків є використання біологічних технологій – застосування мікроорганізмів у біологічних процесах. Мікроби розкладають і виводять із навколишнього середовища різні забруднювачі, допомагають позбавлятися забруднення ґрунту різними пестицидами [6, с. 89–95].

У багатьох роботах [7, с. 82–96; 8, с. 323–348] підкреслюється велике значення ґрунтових мікроорганізмів у розкладанні пестицидів. Доведено, що практично всі хімічні сполуки, що застосовуються як пестициди, утилізуються мікроорганізмами. Виділено значну кількість штамів, грибів, бактерій, актиноміцетів і водоростей, що перетворюють ці речовини в нетоксичні сполуки. Переваги використання біологічних методів дезактивації пестицидів над фізико-хімічними обумовлюються тим, що мікроорганізми мінералізують пестициди й інші продукти органічного синтезу в природному циклі кругообігу речовин без негативного впливу на екосистему.

Літературні джерела описують біологічні препарати для деструкції пестицидів [9, с. 50–51]. Культури мікроорганізмів розкладають циклічні хлорорганічні речовини, наприклад, ізомери гексахлорциклогексану. Для цього їх культивують аеробно чи анаеробно на мінеральному середовищі, де як єдине джерело вуглецю є вказана речовина [10, с. 143–146]. Метод біодеградації забруднювача за рахунок використання мікроорганізмів-деструкторів як у вільному стані, так й іммобілізованих на поруватому носії є найбільш доцільним для руйнування забруднення в ґрунтах. Очищення ґрунту від пестицидів являє собою найважчий випадок позбавлення від відходів унаслідок складності властивостей і різноманітності типів ґрунтів і концентрацій пестицидів у них. Досліджено взаємозв'язок сорбційного зв'язування та деструктивної спроможності біосорбційного комплексу. Поверхня або частина поверхні утримуваної носієм клітини вільно «омивається» зовнішнім середовищем (рідким або газоподібним); при цьому споживання субстратів і виділення продуктів життєдіяльності мікроорганізму визначаються переважно біологічними факторами, а саме функціональними можливостями конкретного біокомплексу використовуваного складу. Як носії для іммобілізації в цьому варіанті використовуються різні адсорбенти й іонообмінні матеріали. Між зовнішнім середовищем і клітиною в результаті іммобілізації останньої з'являється шар матеріалу носія, обмін речовин клітина-середовище здійснюється через цей шар, де відбувається дифузійно-контрольоване транспортування поживних речовин і відведення метаболітів. У цьому випадку властивості носія (наприклад, його пористість, заряд, гідрофільність) можуть значною мірою позначатися на властивостях іммобілізованого біокомплексу, поліпшуючи потенційні можливості мікроорганізму.

Адсорбційні методи іммобілізації відносяться до найбільш простих і «природних». У природі майже завжди мікроорганізми і їх асоціати існують не в ізольованій (вільній) формі, а в адсорбованому стані. У роботі обраний саме такий адсорбційний спосіб іммобілізації. Різноманітність властивостей поверхні клітин та адсорбентів обумовлює різні механізми адсорбційної взаємодії та різні типи сил адгезії [11, с. 247–260]. При адсорбційній іммобілізації клітин, яка зумовлена електростатичними силами, одночасно реалізується кілька типів адгезійної взаємодії, тому важко виділити роль кожного з них окремо. Проте найбільший вплив на зв'язування мікроорганізму з носієм чинять ковалентні та іонні взаємодії.

Створення високоєфективних екологічно безпечних біосорбційних комплексних матеріалів з іммобілізованими мікробними клітинами-деструкторами, що володіють високою деструктивною здатністю щодо ксенобіотиків різного типу, безсумнівно, є новий, перспективний і складний напрям у відновленні порушених екосистем.

Постановка завдання. Розроблення принципів одержання гранульованого біосорбційного комплексного матеріалу на основі екологічної сировини і мікроорганізмів-деструкторів пестицидів. Встановлення технологічних параметрів одержання матеріалу й технічних прийомів ефективного його застосування для відновленню забруднених ґрунтів.

Для вирішення цієї проблеми доцільним є застосування як носія мікроорганізмів рослинного композиту з певними функціями складників, що має сорбційну здатність до пестицидів, а мікроорганізми-деструктори, іммобілізовані на його поверхні, мали б широкий спектр деструктивної дії стосовно пестицидів. Ефективний сорбент-носіє повинен бути нетоксичним, технологічним, мати спрямовану адсорбційну здатність, а головне, бути біосумісним.

Виклад основного матеріалу дослідження. Сорбція мікроорганізмів на поверхні пористого матеріалу є одним із простих та економічно доцільних методів іммобілізації. На відміну від бактеріальних препаратів, отриманих за допомогою закріплення мікроорганізмів на нейтральних сорбентах синтетичного або мінерального походження, іммобілізація мікроорганізмів-деструкторів (далі – МОД) на поверхні матеріалів сорбційно активних до забруднювача має певні переваги щодо ефективності їх деструктивної дії. Крім того, ефективність таких біосорбційних комплексних матеріалів залежить від фізико-хімічних параметрів біотехнологічного процесу (рН, температури, концентрації різних іонів, тиску), які повинні відповідати оптимальним умовам життєдіяльності іммобілізованих мікроорганізмів. Необхідно враховувати зміну властивостей носія при зміні цих параметрів, щоб уникнути руйнування носія. Досліджено структурно-сорбційні характеристики різних типів сорбентів для іммобілізації мікроорганізмів-деструкторів пестицидів (таблиця 1).

Таблиця 1

Структурно-сорбційні характеристики матеріалів для іммобілізації мікроорганізмів-деструкторів пестицидів

Найменування показника	Мінеральний носій			Носій на основі рослинних залишків			
	бентоніт	вугілля	каолін	солома пшениці	торф	багаса	композит
Гідрофільність, %	35–40	10–15	40–50	30–40	20–30	30–45	21–33
Гідрофобність, %	60–65	80–90	50–60	60–70	70–80	55–70	59–75
Поглиняльна здатність стосовно пестициду, мг/г	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,08–0,1	0,08–0,1	0,2–0,6	0,14–0,16
СО ₂ , мг-екв/г	3,8–4,6	3,2–5,0	4,2–5,8	3,1–4,6	2,8–3,0	3,2–4,2	2,2–3,1
Питома поверхня, м ² /г	80–110	80–120	90–130	50–55	60–70	50–60	43–51
Об'єм пор по воді, см ³ /г	0,12–0,2	0,08–0,1	0,09–0,15	0,05–0,06	0,06–0,09	0,05–0,08	0,02–0,03
Об'єм пор по бензолу, см ³ /г	0,09–0,12	0,07–0,09	0,1–0,12	0,07–0,09	0,08–0,12	0,06–0,09	0,03–0,05

Носії на основі рослинної сировини мають задовільну поглинальну здатність до пестицидів і є біосумісними. Крім того, ці матеріали екологічні й технологічні. Поглинальну здатність сорбенту визначали на суміші пестицидів у вигляді водної емульсії пестицидних препаратів концентрацією 1 мг/л.

Проведені дослідження показали взаємозв'язок між сорбційним зв'язуванням пестицидів біосорбційним композитом і деструкцією пестицидів мікроорганізмами-деструкторами, що іммобілізовані на поверхні носія. Оптимальні параметри сорбції стосовно забруднювача – 20–30 мг/г сорбенту. Таку поглинальну здатність до пестицидів має композит складу: солома пшениці – торф – багаса цукрової тростяни. Такий композит з рослинної сировини є біосумісним. Кожний складник композиту виконує певну функцію: рослинний сорбент (солома пшениці) – активний поглинач органічного забруднювача, носій МОД і джерело ферменту – жовта лаказа, який ініціює процес деструкції; торф – консервант МОД і ксеропротектор, джерело органічного постачання; багаса (рослинні відходи цукрової тростини) – джерело полісахаридів та ефективний утримувач вологи (1/5). Адаптований мікробний складник природного походження забезпечує розкладання пестициду. Установлено, що основними видами мікроорганізмів-деструкторів, що виділені з ґрунтів, які багато років оброблялися пестицидами, є *Sporocytophaga mucosocoides*, *Sorangium cellulosum*, *Cellvibriomixtus*, *Trichoderma viride*, а також супутні їм гетеротрофні бактерії: *Pseudomonas fluorescens*, *Vac. megaterium*. Біомаса наносилася на рослинний композит у співвідношенні компонентів: композит – 90–95 мас. %, мікробний складник – 5–10 мас. %.

Іммобілізовані клітини мікроорганізмів-деструкторів на сорбційному композиті мали клітинні титри в межах від 10^3 до 10^7 кл/мл.

Таблиця 2

**Деструктивна активність біосорбційного композиту
й мікроорганізмів-деструкторів у вільному стані
стосовно пестицидів (мг/л) у водному середовищі**

Час від початку обробки	Уміст пестицидів у воді, мг/100 г води					
	Мікроорганізми-деструктори у вільному стані (культуральна рідина)			Біосорбційний композит		
	Суми альфа	Золон	Норвуд	Суми альфа	Золон	Норвуд
Контроль	50,0	30	20	50,0	30,0	20
Через 10 днів	41,2	25	19	38,0	21,0	18
Через 20 днів	38,0	21	17	35,0	18,0	11
Через 30 днів	36,0	19	16	31,0	12,0	10
Через 40 днів	38,0	18	13	22,0	8,0	9,5
Через 50 днів	34,5	17,4	11	21,0	4,0	6
Через 60 днів	32,5	16,2	10,5	18,1	2,0	4
Через 80 днів	31,0	15,4	10	11,2	1,5	3
Через 100 днів	23,0	15,0	9	4,1	0,9	1,5
Через 120 днів	19,0	14,9	9	0,8	0,4	0,7

Доповнення системи мінеральними поживними речовинами з умістом таких елементів: азот – 1,5–2,0 г/кг композиту; фосфор – 1,5–2,0 г/кг композиту; калій –

2,0–3,5 г/кг композиту, підвищує деструктивну активність композиту. Деструктивна активність комплексу щодо пестицидів досягає 90% у водних і ґрунтових системах. Унесення такого біосорбційного матеріалу-детоксиканту прискорює процес деструкції пестицидів у рідкому середовищі у 8 разів, у чорноземному ґрунті – 4–6 разів (таблиці 2, 3).

Таблиця 3

**Розкладання пестицидів у ґрунтах
під дією біосорбційного композиту (% від вихідної концентрації)**

Проба	Суми альфа		Золон		Норвуд	
	Через 10 діб	Через 60 діб	Через 10 діб	Через 60 діб	Через 10 діб	Через 60 діб
Контроль	0	0	0	0	0	0
Чорнозем	10	65	18	72	13	87
Глинистий ґрунт	24	61	15	61	14	64
Супіщаний ґрунт	36	83	14	57	13	75
Підзолистий ґрунт	44	52	13	69	14	78

Аналіз літературних даних стосовно очищення та рекультивації забруднених пестицидами ґрунтів підтверджує, що найбільш ефективним є використання природної адаптованої культури консорціуму мікроорганізмів.

Модифікаційні зміни в структурі пестицидів, що вносилися в ґрунт під дією мікроорганізмів-деструкторів, оцінювали за параметрами характерних ІЧ-спектрів. Якісні та кількісні зміни в ІЧ-спектрах свідчили про перебудову структури пестициду. Дослідження зразків забрудненого ґрунту методом вискоєфективної рідинної хроматографії (етанольних екстрактів) до та після обробки біосорбційним композитом виявили зниження початкової концентрації пестициду в ґрунті до 30% протягом 30 днів і повну перебудову структури забруднювача за більш тривалий час.

Результати досліджень обґрунтували основні технологічні параметри одержання гранульованого біосорбційного комплексного матеріалу на основі рослинного композиту. Технологія виготовлення матеріалу складається з таких стадій: **перша стадія** – виготовлення матричного сорбційного композиту (солома пшениці, багаса, торф), який подрібнюється та підсушується при температурі 30–50°C; **друга стадія** – нарощування (культивування) мікробної біомаси з концентрату МОД для біоактивації матричного матеріалу в біореакторі при температурі 25–30°C; **третя стадія** – виготовлення біоактивного сорбційного композиту змішуванням мікробної біомаси в камері біоактивізації із сорбційним композитом у співвідношенні композит/мікробна біомаса – 90–95/5–10, висушування до вологості 10–15%. Одержаний біосорбційний композит гранулюється. Гранулювання поліпшує рівномірну дію складників біосорбційного матеріалу й оберігає мікробіологічний компонент від впливу негативних факторів середовища. Біосорбційний комплексний матеріал являє собою розсіпчастий гранульований продукт сірого кольору з різними відтінками. Умови виготовлення біосорбційного композиту забезпечує отримання матеріалу з постійними сорбційними й деструктивними властивостями.

Знешкоджуюча дія біосорбційного комплексного матеріалу залежить від способу його внесення. Основна частина дози вноситься рядковим унесенням. При

внесенні біосорбційного матеріалу в основний прийом важливо вибрати правильну глибину загортання. Вона повинна здійснюватися саме в той шар ґрунту, де розміщується основна маса коренів культури. Можливе внесення матеріалу спільно з різноманітними добривами.

Біосорбційний детоксикант уноситься в забруднений ґрунт з розрахунку 0,2–0,3 кг на 1 м² забрудненого ґрунту після закінчення функціональної дії агрохімікатів. При його використанні не відбувається мінералізація ґрунту, оскільки він є екологічно чистим продуктом. Біосорбційний комплексний матеріал застосовується як детоксикант накопичених у ґрунті пестицидів, нівелює їх шкідливий вплив на сільськогосподарські культури. Ефективно використовується під будь-які культури й на будь-яких типах ґрунтів

Висновки і пропозиції. Наведені експериментальні дані свідчать, що створений біосорбційний комплексний матеріал, у якому мікроорганізми-деструктори закріплюються на носії, сорбційно активному до забруднювача та мікроорганізмів, виявив високу ефективність біоочищення забруднених пестицидами середовищ. Визначена перспективність застосування рослинних носіїв для розробки біосорбційних матеріалів комплексної дії. Гранулювання забезпечує рівномірну дію складників біосорбційного матеріалу, отримання якісного однорідного (гомогенного) матеріалу та збереження деструктивних властивостей мікробіологічного складника під впливом негативних факторів середовища.

Створений гранульований біосорбційний матеріал деструктивно активний до пестицидів високої перисцентності типу Норвуд, Золон, Суми альфа, які дуже важко піддаються деструкції в ґрунті.

Біосорбційний комплексний матеріал перспективний для очищення ґрунтів, забруднених пестицидами, покращення стану й підвищення продуктивності ґрунтів, а також для отримання високоякісної та екологічно безпечної аграрної продукції на підприємствах агропромислового комплексу України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Фурдичко О.І. Наукові основи сталого розвитку агроєкосистем України. Екологічна безпека агропромислового виробництва : монографія. Київ : ДІА, 2012. 352 с.
2. Спиридонова Ю.Я. Гербициды и окружающая среда. *Агрoхимия*. 2000. № 1. С. 37–41.
3. Калюжин В.А. Утилизация техногенных органических соединений аборигенной микрофлорой. *Вестник Томского государственного университета*. 2009. № 328. С. 200–201.
4. Петрук В.Г. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів : монографія. Вінниця : УНІВЕРСУМ – Вінниця, 2005. 261 с.
5. Волгина Т.Н., Новиков В.Т. Влияние технологических параметров на процесс жидкофазного электрохимического окисления пестицидов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2007. Т. 15. №. 3. С. 329–331.
6. Дослідження персистентності гербицидів Півот та Стомп у ґрунті та рослинах / Н.Д. Коломієць, Г.Д. Матусевич, Л.І. Моклячук, В.М. Кавецький. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2001. Т 2. № 3. С. 89–95.
7. Игнатович О.С., Леонтьев В.Н. Механизм разложения прометрина бактериями рода *Pseudomonas*. *Докл. НАН Беларуси*. 2008. № 3. С. 82–86.
8. Горбатова О.Н. Триазиновые пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации. *Успехи биологической химии*. 2006. Т. 46. № 2. С. 323–348.

9. Колупаев А.В., Ашихмина Т.Я., Широких И.Г. Реакция почвенных микромицетов на пестицидное загрязнение. *Иммунология, аллергология, инфектология*. 2009. № 2. С. 50–51.
 10. Ageing effects of casts of *Aporrectodea caliginosa* on soil microbial community structure and activity / M. Aira, C. Lazcano, M. Gómez-Brandón, J. Domínguez. *Appl. Soil Ecol.* 2010. № 46. P. 143–146.
 11. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources / M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J.-C. Mejuto, L. García-Río. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2008. № 123. P. 247–260.
-