

НОРМУВАННЯ ФІТОТОКСИЧНОСТІ МЕТАЛІВ У АГРОЕКОСИСТЕМІ

Н.О. Риженко

Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління

Розроблено принципи нормування металів відносно фітокомпоненту агроєкосистеми. Розраховано фітогранично допустиму концентрацію рухомих форм металів у ґрунті (на прикладі агроценозу ячменю ярого), яку запропоновано використовувати для нормування гранично допустимого рівня металів у ґрунті відносно фітокомпоненту як біологічної системи. Встановлено, що найбільше значення фітогранично допустимої концентрації було для Zn, найменше — для Cd. За показником фітолетальної дози, яка спричиняє 5% зменшення біомаси ячменю ярого, метали розташувалися в такий ряд: Cd > Ni > Co > Cu > Pb > Zn (дерново-середньопідзолистий ґрунт), Cd > Cu > Ni > Co > Pb > Zn (чорнозем).

Ключові слова: метали, нормування, фітотоксичність, фітогранично допустима концентрація, агроєкосистема.

Встановлення гігієнічних нормативів з погляду системної парадигми є неможливим без урахування впливу на компоненти екосистеми, оскільки вона є середовищем існування людини. Під час нормування токсикантів йдеться завжди про гігієнічний аспект, оминаючи екотоксикологічний, а тим більше — фітотоксикологічний. Розширення та наукове наповнення фітотоксикології як наукового напряму відбувалось із певною трансформацією його наукового змісту. Початкове уявлення про фітотоксикологію складалося винятково як про розділ ботаніки, що вивчає токсичні рослини [1]. Згодом значення фітотоксикологічної оцінки розширилося та набуло змісту висвітлення токсичного впливу поллютантів на фітокомпонент екосистеми, оскільки рослини є головним акумулятором забрудників у екосистемі, зокрема і металів [2, 3]. Відомо, що одним з головних індексів стану функціонування екосистем є продуктивність. Саме продуктивність екосистеми (а частка фітопродукції, як правило, є домінуючою у загальній біопродукції) має бути тим першочерговим та ключовим

показником, який є індикаційним щодо стану екосистеми у разі її забруднення [2, 4, 5]. Коли йдеться про шкідливий вплив на рослини, то зазвичай досліджують різні прояви фітотоксичності, єдиної концепції нормування поллютантів стосовно фітокомпоненту екосистеми не існує. Наразі немає єдиної наукової концепції щодо такого нормування стосовно охорони навколишнього природного середовища загалом, у т.ч. з урахуванням оцінки стану всіх компонентів біосфери як біологічних об'єктів [4–7]. Незважаючи на певне зниження рівня забруднення довкілля відходами промислових підприємств, зберігаються підвищені концентрації токсичних речовин у ґрунті, природних, зокрема питних, водах, атмосферному повітрі [4, 5]. А у разі виникнення аварійних ситуацій та у зонах підвищеного екологічного навантаження нормування є першочерговим компонентом оцінки ризику забруднення екосистеми. Одним з основних гігієнічних нормативів залишається гранично допустима концентрація (ГДК) [8]. Під час встановлення ГДК у ґрунті чи рослині не беруться до уваги ризики впливу токсиканту на фітокомпонент як біологічний об'єкт. Натомість фітоком-

понент, зазвичай, досліджується як джерело рослинницької продукції. Аналогічного до ГДК нормативного показника для фітокомпоненту наразі не існує. Особливе значення, з огляду на стан довкілля, відіграють токсичні метали (Cd, Pb, Cu, Co, Ni, Zn). Регламентування металів, які завжди існували в біосфері як необхідні речовини у вигляді різних сполук (оскільки існує значна кількість комбінацій із аніонами, лігандами), має певні особливості. Відомо, що визначити шкідливу дозу речовини у навколишньому природному середовищі доволі складно. До того ж завдання ускладнюється через нормування металів для рослинної компоненти, оскільки їх уміст як необхідних мікроелементів у рослинному організмі є незначним. Тому метою роботи є розробка надійної методології оцінки токсичності металів для фітокомпоненту екосистеми.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У гігієнічному регламентуванні існує низка формалізацій розрахунку ГДК у різних середовищах, які враховують або коефіцієнт кумуляції (відношення сумарної дози, що викликає ефект (летальний) у 50% дослідних особин за багаторазового роздрібного введення, до величини дози, яка викликає той самий ефект за одноразової дії), або Lim_{ac} (лімакута – поріг одноразової дії токсичної речовини, мінімальна порогова доза, що викликає зміни показників життєдіяльності організму, які виходять за межі пристосованих фізіологічних реакцій) тощо [8]. Всі ці формалізації розроблено для виявлення в організмі людини порогових доз (шкідливого впливу). У світовій практиці доволі дієвим та широко вживаним є підхід нормування за допомогою показників *LOEC* та *NOEC*. Саме ці показники використовують для розрахунку *MATC* (*maximum acceptable toxicant concentration* – максимально допустимої токсичної концентрації), яку застосовують для оцінки токсичності речовин у водному середовищі. *MATC* розраховується за формулою [9]:

$$MATC = \sqrt{(NOEC) \times (LOEC)}, \quad (1)$$

де *NOEC* (*no observed effect concentration*) – концентрація, яка не викликає видимого ефекту, концентрація відсутності дії; *LOEC* (*lowest observed effect concentration*) – мінімальна концентрація, за якої спостерігається вплив речовини [9]. У нашій роботі ми використали цей підхід для розрахунку фітогратично допустимої концентрації (ФГДК):

$$\Phi ГДК = \sqrt{C_{\text{контр.}} \times PhLD_5}, \quad (2)$$

де *PhLD₅* (фітолетальна доза 5%) – концентрація у ґрунті, яка викликає 5% зниження біомаси рослин, $C_{\text{контр.}}$ – концентрація у контрольному варіанті без внесення штучних фонів металів.

Мінімальний ефект негативного впливу токсиканту у екосистемі на рівні 5% був порахований у експерименті за допомогою пробіт-аналізу, оскільки чітко визначити дозу, яка б викликала потрібний фітотоксичний ефект та ще й в умовах різних ґрунтових субстратів, є складним, затратним, а іноді і неможливим завданням [7, 10].

Досліджувані ґрунти: дерново-середньопідзолистий супіщаний ($pH_{\text{сол.}}$ – 5,5, гідролітична кислотність – 2,7 мг-екв/100 г, вміст гумусу за Тюріним – 0,87%, ступінь насиченості основами – 58%) під посівом ячменю ярого (*Hordeum vulgare* L.). Проведення польових, вегетаційних досліджень та відбір зразків ґрунту і рослин здійснювали за загальноприйнятими методиками [10]. Визначення металів у ґрунті проводили методом тонкошарової хроматографії [11]. Схему досліду наведено у табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експерименту щодо впливу металів у ґрунті на зменшення біомаси ячменю наведено у табл. 2.

Значення *PhLD₅* встановлювали за допомогою регресійних рівнянь (табл. 3) та таблиці переведення відсотка летальності (зниження продуктивності) у пробіти за Б.А. Доспеховим [10]. Значення *PhLD₅* є концентрацією рухомих форм металу у ґрунті, яка викликає 5% зниження фітопродуктивності. Значення пробіту, яке

Таблиця 1

Схема досліду

Контроль (без внесення штучних фонів металів у ґрунт, мг/кг)					
Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
100	600	60	70	150	15
150	900	300	210	300	30
200	1200	480	350	450	60
300	1500	540	420	900	90
		600	700	1200	150
				1500	300

Таблиця 2

Вплив рухомих форм металів у ґрунті на зменшення біомаси ячменю ярого

Метал	Вміст металу у ґрунті (1 М HCl витяжка), мг/кг D*	Маса рослин, г	Маса рослин порівняно з контролем, %	Зменшення біомаси ячменю, %	lg D	Значення пробіту
<i>Дерново-середньопідзолистий ґрунт</i>						
Cd	22,9±0,3	25,3±0,20	80,70	19,3	1,36	4,12
	46,4±0,5	18,2±0,10	57,80	42,2	1,67	4,80
	77,1±0,6	12,3±0,10	39,30	60,7	1,89	5,28
	101,2±0,8	7,3±0,10	23,55	76,5	2,00	5,74
	153,1±1,2	1,4±0,05	4,40	95,6	2,18	6,75
Pb	231,9±2,6	27,2±0,2	86,50	13,5	2,37	3,92
	347,7±3,8	24,6±0,2	78,30	21,7	2,54	4,23
	695,1±4,3	15,2±1,5	48,30	51,7	2,84	5,05
	930,0±5,0	7,5±0,5	24,19	75,8	2,97	5,71
	1158,3±5,6	1,7±0,1	5,50	94,5	3,06	6,64
Cu	67,2±0,9	28,2±0,3	89,70	10,3	1,83	3,72
	102,9±1,6	25,1±0,3	80,00	20,0	2,01	4,16
	135,5±1,9	15,0±0,1	48,40	51,6	2,13	5,05
	173,8±1,8	5,5±0,1	17,60	82,4	2,24	5,92
Zn	427,4±4,2	26,8±0,3	85,40	14,6	2,63	3,96
	550,3±4,9	24,8±0,3	79,10	20,9	2,74	4,19
	685,7±5,2	11,5±0,2	37,1	62,9	2,84	5,33
	743,0±6,0	3,5±0,1	11,20	88,8	2,87	6,23
Co	36,5±0,4	30,8±0,4	98,0	2,0	1,56	2,95
	125,0±1,2	29,2±0,2	93,0	7,0	2,10	3,52

Продовження таблиці 2

Метал	Вміст металу у ґрунті (1 М НСl витяжка), мг/кг D*	Маса рослин, г	Маса рослин порівняно з контролем, %	Зменшення біомаси ячменю, %	lg D	Значення пробіту
Co	159,6±1,7	16,64±0,1	53,0	47,0	2,20	4,92
	191,0±2,0	8,80±0,5	28,0	72,0	2,28	5,58
	219,6±2,0	3,2±0,1	10,2	89,8	2,34	6,28
Ni	39,0±0,4	30,9±0,5	98,5	1,5	1,59	2,95
	91,4±1,0	29,3±0,5	93,2	6,8	1,96	3,52
	148,9±1,5	17,0±0,2	54,0	46,0	2,17	4,90
	178,9±1,8	8,0±0,1	25,5	74,5	2,25	5,67
	210,0±2,2	2,8±0,1	9,0	91,0	2,32	6,34
<i>Чорнозем типовий малогумусний</i>						
Cd	20,8±0,2	30,2±0,4	94,30	6,0	1,32	3,45
	41,7±0,4	23,4±0,3	73,10	26,9	1,62	4,39
	68,2±0,5	15,8±0,2	49,30	50,7	1,83	5,03
	92,5±0,7	10,5±0,2	33,9	66,1	1,97	5,41
	138,9±1,5	5,6±0,1	17,50	82,5	2,14	5,95
Pb	212,6±2,4	29,4±0,3	91,73	8,3	2,33	3,59
	319,7±4,0	31,5±0,3	98,41	1,6	2,50	2,95
	653,8±5,7	18,7±0,2	58,50	41,5	2,82	4,8
	902,5±7,8	10,0±0,2	32,3	67,7	2,95	5,47
	1062,0±9,8	3,3±0,1	10,20	89,8	3,03	6,23
Cu	59,5±0,6	30,8±0,3	96,10	3,9	1,77	3,25
	87,6±1,0	28,9±0,3	90,30	9,7	1,94	3,72
	111,0±1,4	20,0±0,2	64,52	35,5	2,05	4,64
	144,3±1,2	15,4±0,2	48,10	51,9	2,16	5,05
Zn	382,3±3,5	29,5±0,1	92,20	7,8	2,58	3,59
	483,5±3,8	27,7±0,3	86,70	13,3	2,68	3,87
	640,5±5,8	16,3±0,2	52,58	47,4	2,81	4,92
	656,5±7,0	9,8±0,2	30,50	69,5	2,82	5,52
Co	41,5±0,4	31,1±0,4	99,0	1,0	1,62	2,67
	132,7±1,5	30,0±0,4	95,6	4,4	2,12	3,25
	164,0±1,7	18,5±0,3	58,9	41,1	2,21	4,73
	215,8±2,5	9,8±0,2	31,2	68,8	2,33	5,5
	245,5±2,5	0,6±0,1	1,8	98,2	2,39	7,05

Закінчення таблиці 2

Метал	Вміст металу у ґрунті (1 М НСІ витяжка), мг/кг D^*	Маса рослин, г	Маса рослин порівняно з контролем, %	Зменшення біомаси ячменю, %	$\lg D$	Значення пробіту
Ni	43,0±0,3	31,1±0,3	99,0	1,0	1,63	2,67
	97,0±0,7	29,6±0,3	94,3	5,7	1,99	3,45
	154,8±1,1	18,2±0,2	58,1	41,9	2,19	4,80
	186,5±2,0	8,6±0,2	27,4	72,6	2,27	5,61
	222,5±2,4	3,5±0,1	11,1	88,9	2,35	6,23

Примітка: D^* – уміст рухомих форм металу у ґрунті, мг/кг.

Таблиця 3

Залежність між $\lg D$ та пробітом

Метал	Рівняння регресії
<i>Дерново-середньопідзолистий ґрунт</i>	
Cd	$y = 3,0274x - 0,1749 (R^2 = 0,94)$
Pb	$y = 3,6038x - 4,8227 (R^2 = 0,92)$
Zn	$y = 9,036x - 20,099 (R^2 = 0,85)$
Cu	$y = 5,3198x - 6,2087 (R^2 = 0,93)$
Co	$y = 3,8571x - 3,4384 (R^2 = 0,80)$
Ni	$y = 4,1516x - 3,4822 (R^2 = 0,88)$
<i>Чорнозем типовий малогумусний</i>	
Cd	$y = 3,0225x - 0,5224 (R^2 = 0,99)$
Pb	$y = 4,113x - 6,6035 (R^2 = 0,84)$
Zn	$y = 7,6369x - 16,317 (R^2 = 0,89)$
Cu	$y = 4,9278x - 5,594 (R^2 = 0,95)$
Co	$y = 4,8313x - 5,6795 (R^2 = 0,71)$
Ni	$y = 4,944x - 5,7593 (R^2 = 0,92)$

відповідає 5% летальності або зменшенню фітопродуктивності, становить 3,36 [10].

Графічну формалізацію залежності «доза – ефект» наведено на рис. а, б.

На осі x (абсцис) відкладено десятичний логарифм дози, а на осі y (ординат) – пробіт.

Розрахунок ФГДК та $PhLD_5$. Залежність між $\lg D$ та пробітом для Cd (дерново-середньопідзолистий ґрунт) має такий вигляд:

$$y = 3,0274x - 0,1749. \quad (3)$$

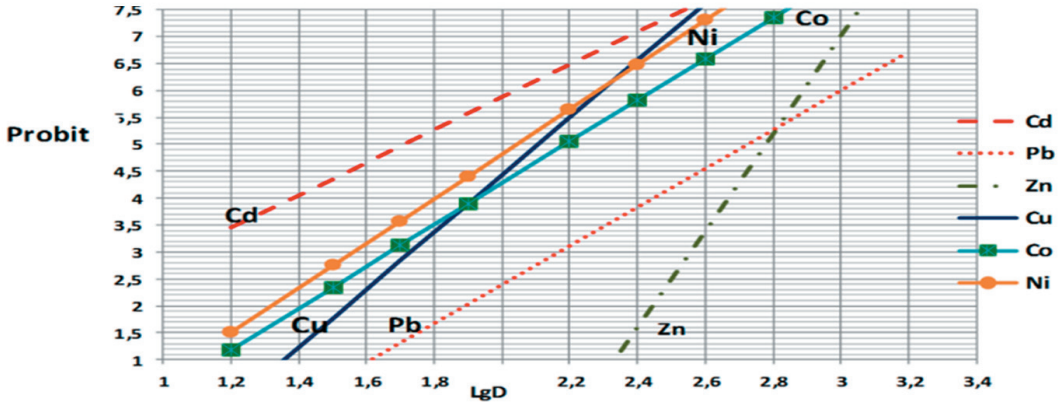
Звідси: якщо пробіт становить 3,36 ($PhLD_5$),

$$\text{то } 3,36 = 3,0274x - 0,1749, x = 1,168. \quad (4)$$

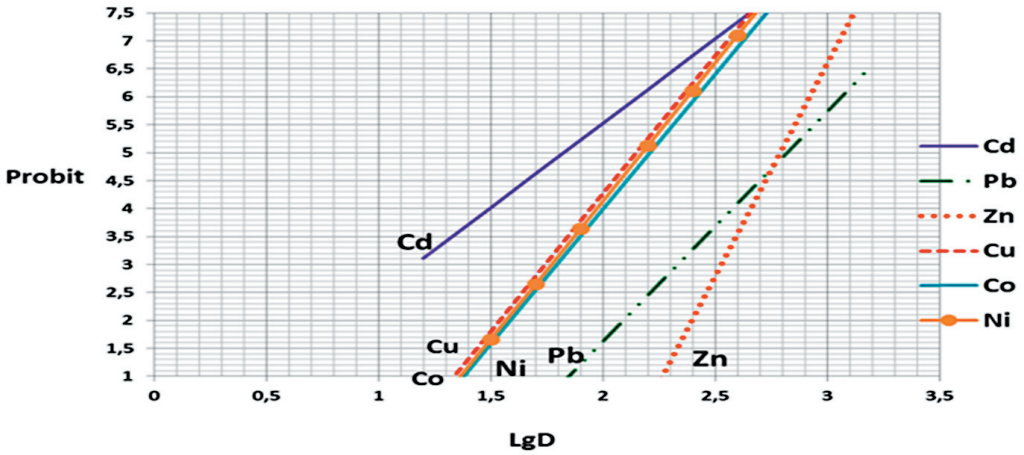
Антилогарифм (1,168) = 14,72 – $PhLD_5$.

$$ФГДК_{Cd} = \sqrt{14,72 \times 0,1} = 1,21. \quad (5)$$

Аналогічно до розрахунку показників ФГДК та $PhLD_5$ для Cd було отримано



a



б

Залежність між LgD металів та пробітами в умовах: а) дерново-середньопідзолистого ґрунту; б) чорнозему типового малогумусного

значення відповідних величин і для інших металів (табл. 4).

За показником $PhLD_5$, метали розташувалися у такий ряд: $Cd > Cu \geq Ni > Co > Pb > Zn$ (чорнозем) та $Cd > Ni \geq Co > Cu > Pb > Zn$ (дерново-середньопідзолистий). Найбільш токсичним металом при мінімально ефективній (5%) дозі для рослин ячменю був Cd на обох ґрунтах, найменш токсичними – Zn та Pb. Токсичність усіх металів в умовах чорнозему була нижчою, ніж в умовах слабобуферного дерново-середньопідзолистого ґрунту. Крім того, Pb через низьку фонову концентрацію у

ґрунті (на рівні 0,3–0,32 мг/кг рухомих форм) був на одному рівні із Cd. Адже природна концентрація Pb як і Cd є невисокою – обидва метали не відносяться до фізіологічно необхідних для рослин елементів, на відміну від Zn, Cu, Co і Ni. Незважаючи на те, що 5% фітотоксична доза Pb відповідає значенню 186,64–264,24 мг/кг, через невисокий природний фоновий уміст ($C_{\text{контр.}}$) цього металу в ґрунті ФГДК для свинцю на обох досліджуваних ґрунтах вимірюється на рівні 7,48–9,2 мг/кг рухомих форм. Отже, сукупність багатьох чинників, що впливають на токсичність, не

Значення $PhLD_5$, $C_{\text{контр.}}$, ФГДК для Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Co

Метал	$PhLD_5$, мг/кг рухомих форм ґрунту	$C_{\text{контр.}}$, мг/кг рухомих форм ґрунту	ФГДК
<i>Дерново-середньопідзолистий ґрунт</i>			
Cd	14,72	0,10±0,02	1,21
Pb	186,64	0,30±0,05	7,48
Zn	394,46	2,40±0,3	30,77
Cu	62,91	0,92±0,1	7,60
Co	57,94	1,50±0,15	9,77
Ni	50,12	1,10±0,1	7,40
<i>Чорнозем типовий малогумусний</i>			
Cd	19,25	0,11±0,02	1,46
Pb	264,24	0,32±0,05	9,20
Zn	380,19	5,30±0,5	44,90
Cu	65,61	2,60±0,2	13,10
Co	74,13	2,50±0,2	13,61
Ni	69,98	2,30±0,3	12,69

дають можливість провести фітотоксикологічне нормування за одним показником. Аналогічно до гігієнічного нормування, встановлення фітотоксикологічного класу небезпеки полютанту повинно враховувати низку індексів, що різнобічно характеризують прояви токсичності металів — елементів, які завжди існують в екосистемі у кларкових кількостях. Це ускладнює процедуру встановлення токсичності, оскільки майже всі з досліджуваних елементів виконують певну роль в екосистемі. Саме тому важливим є встановити межу між природною нормою та шкідливою їх кількістю в екосистемі. Отже, встановлення показників $PhLD_5$ та ФГДК є важливим

етапом екологічного нормування та виявлення токсичності полютантів безпосередньо щодо біологічних компонентів екосистеми.

ВИСНОВКИ

Розроблено принципи нормування токсичних металів для фітокомпоненту агро-екосистеми. Запропоновано алгоритм розрахунку та використання ФГДК у ґрунті. Виявлено, що найбільше значення ФГДК має Zn, найменше — Cd. Встановлення показників $PhLD_5$ та ФГДК дає змогу оцінити токсичність полютантів стосовно рослин та регулювати антропогенний тиск на фітокомпонент як біологічну систему.

ЛІТЕРАТУРА

1. Encyclopedia Britannica [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <https://www.britannica.com/science/poison-biochemistry/Types-of-poison#ref396636>
2. Дедю И.И. Экологический энциклопедический словарь / И.И. Дедю. — Кишинев: Глав. Ред. МСЭ, 1990. — 408 с.
3. Риженко Н.О. Фітотоксикологія: виникнення і методологія / Н.О. Риженко // Агро-екологічний журнал. — 2009. — С. 281–283. — (Спеціальний випуск).
4. Реймерс Н.Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы) / Н.Ф. Реймерс. — М., 1994. — 367 с.

5. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте / Ю.В. Алексеев. — СПб., 2008. — 216 с.
6. Ryzhenko N.O. Probit Analysis for Cd, Pb, Cu, Zn Phytotoxicity Assessment / N.O. Ryzhenko, V.M. Kavetsky // *Biotechnologia Acta*. — 2017. — Vol. 32 (2). — P. 67–74.
7. Шербаченко О.І. Важкі метали як токсичний фактор забруднення природного середовища: стійкість і адаптація рослин до їх впливу / О.І. Шербаченко // Наукові записки державного природознавчого музею. — 2014. — Вип. 30. — С. 157–182.
8. Куценко С.А. Основы токсикологии: научно-методическое издание / С.А. Куценко. — СПб., 2004. — 720 с.
9. Rand Gary. Fundamentals of Aquatic Toxicology / Gary Rand. — Boca Raton: CRC Press, 1995. — 943 p.
10. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта / Б.А. Доспехов. — М.: Агропромиздат, 1985. — 351 с.
11. Методичні вказівки по визначенню Hg, Zn, Co, Cd, Cu, Ni в ґрунті, рослинах, у воді методом тонкошарової хроматографії / В.М. Кавецький, Н.А. Макаренко, А.М. Ліщук та ін. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах в кормах и внешней среде. — К.: Минэкологии Украины, 2001. — Вып. 29. — С. 18–24.

REFERENCES

1. Encyclopedia Britannica. (n.d.) *britannica.com*. Retrieved from <https://www.britannica.com/science/poison-biochemistry/Types-of-poison#ref396636> [in English].
2. Dediu, I.I. (1990). *Ekologicheskii entciklopedicheskii slovar [Ecological encyclopedic dictionary]*. Kishinev [in Russian].
3. Ryzhenko, N.O. (2009). Fitotoksikologhiia: vynykennia i metodolohiia [Phytotoxicology: emergence and methodology]. *Ahroekolohichniy zhurnal — Agroecological journal, special issue*, 281–283 [in Ukrainian].
4. Reymers, N.F. (1994). *Jekologija (teorii, zakony, pravila, principy i gipotezy) [Ecology (theories, grounds, principles, rules and hypothesis)]*. Moskva [in Russian].
5. Alekseyev, YU.V. (2008). *Tjazhelye metally v agrolandschafte [Heavy metals in agrolandscape]*. Sankt-Peterburg: PIYaPh [in Russian].
6. Ryzhenko, N.O., Kavetsky, V.M. (2017). Probit Analysis for Cd, Pb, Cu, Zn Phytotoxicity Assessment. *Biotechnologia Acta*, 32 (2), 67–74 [in English].
7. Scherbachenko, O.I. (2014). Vazhki metaly yak toksychniy faktor zabrudnennia pryrodnoho sere-dovyshcha: stiikist i adaptatsiia roslyn do yikh vplyvu [Heavy metals as a toxic factor of environment pollution: stability and adaptation of plants to their influence]. *Naukovi zapysky derzhavnoho pryrodnavchoho muzeiu — Scientific notes of the State Natural History Museum*, 30, 157–182 [in Ukrainian].
8. Kucenko, S.A (2004). *Osnovy toksikologii: nauchno-metodicheskoe izdanie [Principles of Toxicology: scientific and methodologic edition]*. Sankt-Peterburg: Folyant [in Russian].
9. Rand, Gary (1995). *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. USA: Boca Raton, CRC Press [in English].
10. Dospheov, B.A. (1985). *Metodika polevogo opyta [Methodology of field experiment]*. Moskva: Agropromizdat [in Russian].
11. Kavetsky, V.N., Makarenko, N.A., Lishchuk, A.M., Buogis, A.M. & Kavetsky, S.V. (2001). Metodichni vказivky po vyznachenniu Hg, Zn, Co, Cd, Cu, Ni v ґрунті, росlynakh, u vodi metodom tonkosharovoї khromatohrafiї [Chromatography Methods of the Hg, Zn, Co, Cd, Cu, Ni determination in soil, plant and water]. *Methodic of determination pesticides residues in food, forage and environment*. (Vol. 29). Kyiv: Minekologhiyi Ukrayiny [in Ukrainian].