

ЕКОТОКСИЧНА ОЦІНКА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (Cd, Cu, Ni, Co, Pb, Zn) У СИСТЕМІ ҐРУНТ–РОСЛИНА ЗА ПОЛЯРНІСТЮ ЇХНІХ ДИТИЗОНАТІВ

Проведені дослідження були спробою запропонувати інтегральний показник властивостей речовин для їхньої екотоксикологічної оцінки в біосфері. На наш погляд, таким показником може бути величина полярності – дипольний момент. Хоча іони не мають дипольного моменту, але впливають на полярність сполук, до яких вони входять. Визначення дипольних моментів цих сполук може бути перспективним для оцінки таких властивостей металів у біосфері, як токсичність, мобільність, біодоступність тощо.

Ключові слова: екотоксикологічна оцінка, фітотоксичність, важкі метали, дипольний момент, хроматографія в тонкому шарі сорбенту, ґрунт, рослини, ячмінь.

Прояв токсичного процесу визначається фізико-хімічними властивостями речовини, тоді як характеристика токсичного процесу, що розвивається, є функцією кількості діючої речовини [1].

Біогеоценози – складні динамічні саморегульовані системи, які перебувають у постійній тривалій динамічній рівновазі. Межі біологічної стійкості екосистем до несприятливих факторів (наприклад, забруднення металами мікроелементами) характерні досить вузькими граничними значеннями змін фізичних, хімічних і біологічних показників, що визначають якість довкілля. Зміни цих показників з екотоксикологічної точки зору – це комплекс перешкод в екосистемах, що діють на потоки енергії й інформації у харчових ланцюгах та здатні перевищувати еволюційно вироблені можливості пристосовування живих організмів [2].

Оцінка біологічної активності й токсичності антропогенних факторів потребує врахування всіх можливих взаємодій речовин, що досліджуються, з властивостями системи, в якій вони вивчаються. Серед різноманітних груп токсикантів екотоксична оцінка важких металів-мікроелементів складне і неоднозначне питання.

Пов'язане це з тим, що метали-мікроелементи можуть як завдавати шкоди живим організмам, так і забезпечувати їх нормальну життєдіяльність [2; 3]. У загальному вигляді це виражається графічною залежністю (рис. 1), яка демонструє, що для розвитку організмів або популяцій дефіцит так само шкідливий, як і надлишок.

Питання нормування, прогнозу і, нарешті, екотоксичної оцінки мікроелементів комплексне, тому що границі токсичних та дефіцитних концентрацій у навколишньому середовищі залежать і змінюються під дією різноманітних еко-

логічних перешкод (біологічних, хімічних, фізичних).



Рис. 1. Залежність між ризиком дефіциту або токсичного ефекту для популяції від перорального надходження мікроелементів [4]

При дослідженнях позитивних властивостей мікроелементів у живленні рослин, тварин і людей розробляються методи і шляхи поліпшення їхньої біодоступності для живих організмів. Досліджують також токсичність, шляхи надходження в харчові ланцюги та зменшення біодоступності мікроелементів зважаючи на їхню потенційну токсичність й небезпеку. Складність питання полягає в тому, що діапазон між токсичністю і дефіцитністю для багатьох важких металів-мікроелементів дуже вузький і залежить від їх взаємодії з факторами навколишнього середовища [5].

Пропонована робота є спробою визначення залежності між екотоксичністю металів-мікроелементів та їх фізико-хімічними властивостями, а саме – зміни полярності дитизонатів металів-мікроелементів і фітотоксичністю цих металів для рослин ячменю ярого в умовах вирощування на різних ґрунтах.

У працях В. М. Кавецького, Л. І. Бублик показано залежність між екоотоксичними властивостями пестицидів та їхньою полярністю [6–8]. За розробленою методикою визначення полярності пестицидів [9] встановлено значення полярності понад 100 препаратів із наступною градацією їхньої персистентності залежно від величини дипольного моменту.

Так, полярні пестициди (μ більше 6 дебай) мають високу швидкість напіврозкладу в об'єктах довкілля (< 3 днів); малополярні (μ 2–6 дебай) – середню (3–5 днів); та неполярні (μ менше 2 дебай) – низьку швидкість напіврозкладу в навколишньому середовищі (6–20 днів) [8].

Оскільки визначити всі сполуки, де містяться метали у ґрунті, а тим більше їх полярність, очевидно, неможливо, зроблено припущення, що метали однаково впливають на полярність сполук, до яких вони входять. Тому за зміною полярності, яку викликає додавання різних металів до модельних сполук, можна судити про їхню токсичність у нативних системах. Як модельну сполуку обрано дифенілтіокарбазон, скорочена назва – дитизон, оскільки він утворює з основними металами – мікроелементами – сполуки, дипольні моменти яких досить просто можна визначити. Визначивши полярність дитизонатів металів, ми спробували виявити зв'язок між зміною полярності дитизонатів, викликану додаванням досліджуваних металів та фітотоксичністю цих мікроелементів.

Матеріали і метод

Методика визначення полярності дитизонатів важких металів [9] полягала у встановленні залежності величини Rf речовини від діелектричної проникності рухомої фази методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Для цього отримані дитизонати цинку, міді, кобальту, нікелю, свинцю та кадмію наносили на хроматографічну пластинку «Silufol» і проводили хроматографування у рухомій фазі гексан : ацетон. Після завершення хроматографування визначали Rf кожної зі сполук. Використання рухомих фаз із різним співвідношенням гексан : ацетон призводило до зміни діелектричної проникності ϵ рухомої фази, а це спричиняло зміну величини Rf кожної із досліджуваних сполук.

Розраховували величину дипольного моменту дитизонату металу за формулою:

$$\mu = \frac{Rf_2^2 x \epsilon_1 - Rf_1^2 x \epsilon_2}{Rf_2^2 - Rf_1^2},$$

де Rf – відстань, що пройшла пляма дитизонату металу до фронту рухомої фази за певної діелектричної проникності рухомої фази (ϵ).

Величини дипольного моменту дитизонатів металів наведено у табл. 1. За зростанням ди-

польного моменту дитизонати металів можна розташувати так: $Cu > Cd > Ni > Co > Pb > Zn$.

Таблиця 1. Дипольний момент (μ) дитизонатів Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} [10]

Сполука	μ
$Zn(H Dz)_2$	8,24
$Pb(H Dz)_2$	8,33
$Co(H Dz)_2$	8,54
$Ni(H Dz)_2$	8,91
$Cd(H Dz)_2$	8,95
$Cu(H Dz)_2$	9,13

Дослідження фітотоксичності металів для рослин ячменю ярого (*Hordeum vulgare*) проводили у вегетаційному досліді з ґрунтовими культурами. Для визначення фітотоксичності металів вносили їх розчинні солі у вегетаційні посудини, наповнені дерново-середньопідзолистим ґрунтом на шаруватих водно-льодовикових пісках, та чорноземом типовим потужним малогумусним на лесовидних суглинках. Зразки ґрунту відібрані на Чернігівській СДГДС та Носівській СДС. Агрохімічні властивості ґрунтів такі: дерново-середньопідзолистий супіщаний – рН сольове – 5,5; гідролітична кислотність – 2,7 мг-екв./100г; вміст гумусу, за Тюріним – 0,87 %; ступінь насиченості основами – 58 %; чорнозем типовий малогумусний: рН сольове – 6,2; ступінь насиченості основами 82,3 %; вміст гумусу, за Тюріним, 2,89 %.

Схема досліді містила такі варіанти:

Контроль – металів не вносили	
500 мг/кг ґрунту Cu^{2+} (5 ГДК)	150 мг/кг ґрунту Pb^{2+} (5 ГДК)
750 мг/кг ґрунту Cu^{2+} (7,5 ГДК)	300 мг/кг ґрунту Pb^{2+} (10 ГДК)
1000 мг/кг ґрунту Cu^{2+} (10 ГДК)	450 мг/кг ґрунту Pb^{2+} (15 ГДК)
1250 мг/кг ґрунту Cu^{2+} (12,5 ГДК)	900 мг/кг ґрунту Pb^{2+} (30 ГДК)
1500 мг/кг ґрунту Cu^{2+} (15 ГДК)	1500 мг/кг ґрунту Pb^{2+} (50 ГДК)
900 мг/кг ґрунту Zn^{2+} (3 ГДК)	350 мг/кг ґрунту Ni^{2+} (5 ГДК)
1500 мг/кг ґрунту Zn^{2+} (5 ГДК)	525 мг/кг ґрунту Ni^{2+} (7,5 ГДК)
2100 мг/кг ґрунту Zn^{2+} (7 ГДК)	700 мг/кг ґрунту Ni^{2+} (10 ГДК)
3000 мг/кг ґрунту Zn^{2+} (10 ГДК)	1050 мг/кг ґрунту Ni^{2+} (15 ГДК)
4500 мг/кг ґрунту Zn^{2+} (15 ГДК)	1400 мг/кг ґрунту Ni^{2+} (20 ГДК)
15 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (5 ГДК)	300 мг/кг ґрунту Co^{2+} (5 ГДК)
30 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (10 ГДК)	480 мг/кг ґрунту Co^{2+} (8 ГДК)
45 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (15 ГДК)	600 мг/кг ґрунту Co^{2+} (10 ГДК)
90 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (30 ГДК)	900 мг/кг ґрунту Co^{2+} (15 ГДК)
150 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (50 ГДК)	900 мг/кг ґрунту Co^{2+} (15 ГДК)
300 мг/кг ґрунту Cd^{2+} (100 ГДК)	1200 мг/кг ґрунту Co^{2+} (20 ГДК)

Визначення токсичного ефекту внесених металів відбувалось у фазу повної стиглості рос-

Таблиця 2. Фітотоксичні концентрації металів у дерново-середньопідзолисту та чорноземі типовому ґрунтах до ячменю ярого

Ступінь пригнічення, %	Концентрація в ґрунті вилучених 1,0 м HCl форм, мг/кг											
	Cd		Cu		Zn		Pb		Ni		Co	
	Φ _{заг}	Φ _{ген}	Φ _{заг}	Φ _{ген}	Φ _{заг}	Φ _{ген}	Φ _{заг}	Φ _{ген}	Φ _{заг}	Φ _{ген}	Φ _{заг}	Φ _{ген}
<i>Дерново-середньопідзолистий ґрунт</i>												
10	17	12	60	58	370	360	210	190	92	85	120	90
50	70	53	119	112	590	460	650	570	148	135	160	145
75	120	92	151	142	680	660	970	890	167	145	180	160
90	156	137	185	177	770	750	1220	1170	190	150	200	176
<i>Чорнозем типовий малогумусний</i>												
10	21	20	71	65	440	400	280	220	115	95	145	110
50	78	65	135	128	650	610	700	610	165	127	175	160
75	130	110	185	160	750	720	990	910	180	140	200	180
90	170	139	189	183	830	770	1270	1180	200	163	240	210

Примітки: Φ_{заг} – загальна вегетативна маса; Φ_{ген} – маса генеративних органів.

лин ячменю ярого (*Hordeum vulgare*) сорту «При-ма». Одночасно ґрунт із вегетативних посудин відбирали на аналіз щодо вмісту потенційно рухомих форм досліджуваних металів. Для цього досліджувані метали вилучали з ґрунтів розчином 1,0 м HCl у співвідношенні ґрунт : розчин 1:10 [11].

Таким чином, визначено залежності між вмістом металів у ґрунті, що вилучаються 1,0 м HCl і токсикотолерантністю ячменю ярого на дерново-середньопідзолисту ґрунті та чорноземі типовому [12]. Встановлені (табл. 2) основні характеристики фітотоксичного процесу для рослин ячменю на цих ґрунтах: на 10 % пригнічено обсяги фітомаси та розвиток генеративних органів; на 50 % зменшилися вегетативна та генеративна маси та 90 % їх пригнічення (для порівняння з такими токсикологічними характеристиками, як LD₁₀, LD₅₀ та LD₉₀).

Обговорення результатів

Досліджувана токсичність металів, що діяли на рослини ячменю ярого знижувалась у ряду Cd>Cu>Ni>Co>Pb>Zn на початкових етапах процесу. При цьому загальна та генеративна маси рослин зменшувались на 10 % порівняно з контролем. Надалі «ряд токсичності» дещо змінювався і набував вигляду Cd>Cu>Ni>Co>Zn>Pb. Припускаємо, що це пов'язане із виявленою раніше властивістю свинцю менше накопичуватись у тілі рослини зі зростанням його концентрації у ґрунті [13]. Відомо, що основним джерелом надходження свинцю і забруднення рослин є потрапляння його з повітрям через листову поверхню. В нашому випадку свинець у великих кількостях вносили у ґрунт і зростання його концентрації у ґрунті, як свідчать відомі дослідження [13], не призводило до пропорційного підвищення концентрації цього металу у рослинах, тоді як для інших металів таке явище є природ-

ним. За порівняно малих концентрацій свинцю у ґрунті для досягнення 10 %-го порогу пригнічення рослин необхідна менша його концентрація у ґрунті, ніж цинку, тоді як із зростанням вмісту цих металів ґрунті досягнення 50 %-го порогу пригнічення потребувало менше цинку і більше свинцю [14; 15].

Порівнювали концентрації металів у ґрунті, за яких відбувалось 10 %, 50 %- та 90 %-ве пригнічення росту і розвитку рослини на двох ґрунтах із дипольним моментом дитизонатних сполук цих металів. Таким чином, токсичність металів для рослин порівнювали із впливом на зміну дипольного моменту їхніх дитизонатних сполук. Результати наведено на рис. 2–4.

Це порівняння показало достатньо тісний взаємозв'язок між зміною дипольного моменту дитизонатів металів і їхньою фітотоксичністю. Із зростанням полярності дитизонових сполук металів токсичні концентрації 10 %, 50 % і 90 % пригнічення розвитку вегетативної і генеративної мас зменшувались, а токсичність цих металів відповідно була більшою.

Для опису цього зв'язку використано експоненціальну модель апроксимації експериментальних даних. Величина достовірності обраного виду апроксимації зв'язка (R²) була достатньо високою та коливалась від 0,59 до 0,76. Причому найвищі показники достовірності отримано при виявленні зв'язку між токсичністю та дипольним моментом у випадках оцінки 50 %-го пригнічення росту і розвитку рослин.

Форми кривих для кожної з порогових величин фітотоксичності (10 %, 50 % і 90 % пригнічення) дуже близькі одна до одної для обох ґрунтів та для вегетативної і генеративної маси рослин. Це свідчить про системність фізіологічної дії металів-мікроелементів, що досліджувались, на рослини ярого ячменю. Властивості ґрунтів значною мірою не впливали на прояв токсично-

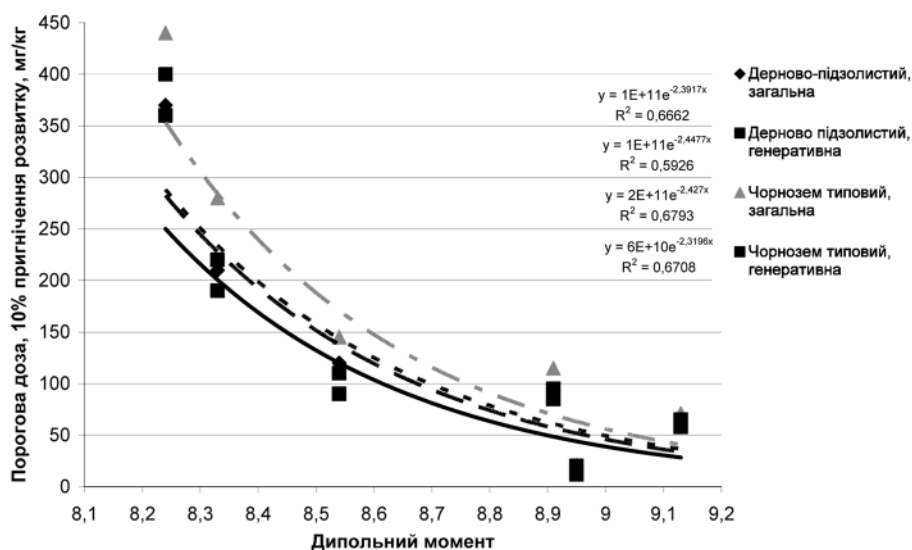


Рис. 2. Залежність між величиною дипольних моментів дитизонатів металів і фітотоксичністю цих металів для рослин ячменю ярого – розвиток вегетативної та генеративної частин рослини пригнічено на 10 % порівняно з контролем

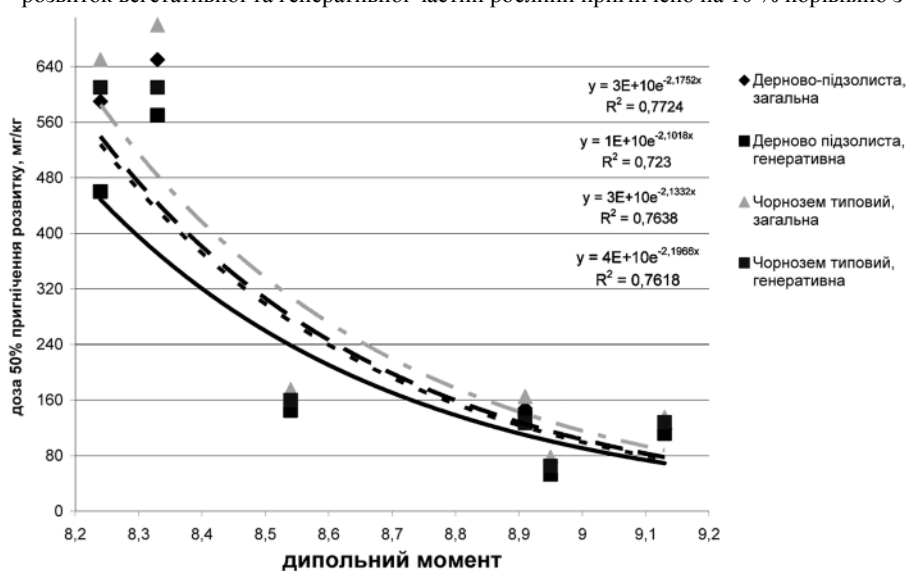


Рис. 3. Залежність між величиною дипольних моментів дитизонатів металів і фітотоксичністю цих металів для рослин ячменю ярого – розвиток вегетативної та генеративної частин рослини пригнічено на 50 % порівняно з контролем

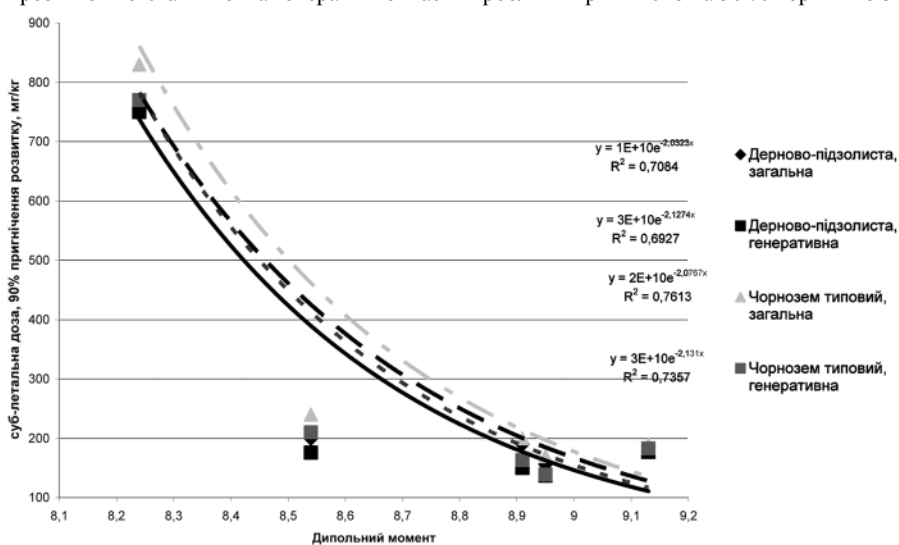


Рис. 4. Залежність між величиною дипольних моментів дитизонатів металів і фітотоксичністю цих металів для рослин ячменю ярого – розвиток вегетативної та генеративної частин рослини пригнічено на 90 % порівняно з контролем

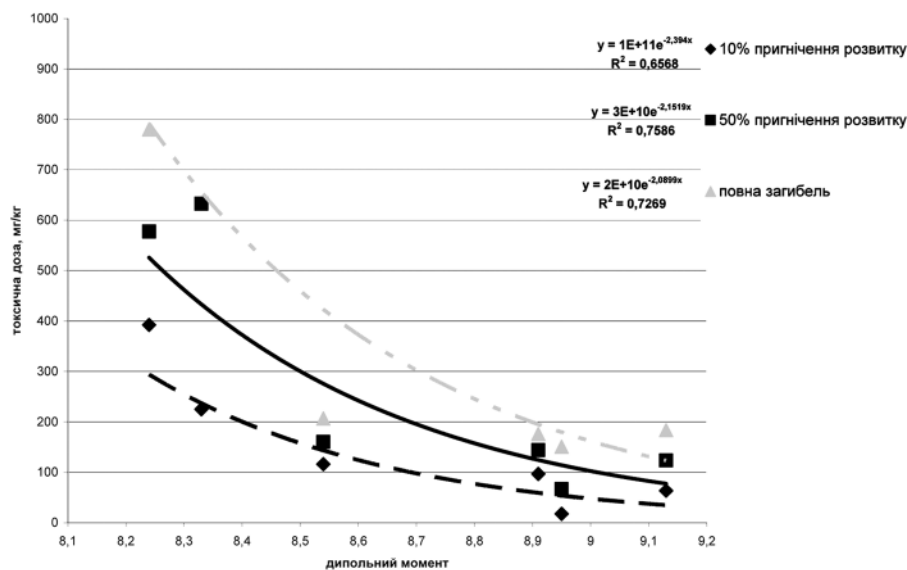


Рис. 5. Залежність між токсичним ефектом металів мікроелементів (середнє значення для генеративної і вегетативної маси на дерново-середньопідзолистом ґрунті та чорноземі типовому) та дипольним моментом їх дитизионових сполук

го ефекту металів за їх імпактного внесення, що зазначалось і у попередніх роботах [14; 15]. Залежність між дипольним моментом дитизионових сполук металу та середньою концентрацією металу, що призводить до зниження вегетативної та генеративної маси на обох типах ґрунтів на 10 %, 50 % і 90 % відповідно, наведено на рис. 5.

Висновки

Встановлена залежність між впливом металів-мікроелементів – цинку, міді, кобальту, нікелю,

свинцю та кадмію на полярність їхніх сполук із дитизоном та їхньою фітотоксичністю.

Запропоновано залежність між дипольним моментом дитизонатів цих металів та їхньою фітотоксичністю оцінювати експоненціальними рівняннями.

Токсичність внесених у ґрунт металів зменшувалась у ряду Cd>Cu>Ni>Co>Pb>Zn у випадку 10 %-го пригнічення розвитку вегетативної та генеративної маси, натомість 50 %- і 90 %-ве пригнічення вегетативної та генеративної маси спостерігалось, коли токсичність зменшувалась у такому порядку: Cd>Cu>Ni>Co>Zn>Pb.

Література

- Куценко С. А. Основы токсикологии : научно-методическое издание / С. А. Куценко. – СПб. : ООО «Издательство фолиант», 2004. – 720 с.
- Тимофеев-Ресовский Н. В. Краткий очерк теории эволюции / Н. В. Тимофеев-Ресовский, Н. Н. Воронцов, А. В. Яблоков. – М. : Наука, 1977. – 297 с.
- Реймерс Н. Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы) / Н. Ф. Реймерс. – М. : Россия молодая, 1994. – 367 с.
- Trace elements : essentiality and toxicity. The Newsletter of the International Programme on Chemical Safety Issue 13 2002. – Режим доступу: www.who.int/entity/ipcs/publications/newsletters/en/13.pdf. – Назва з екрана.
- Губский Ю. И. Химические катастрофы и экология / Ю. И. Губский, В. Б. Долго-Сабуров, В. В. Храпак. – К. : Здоров'я, 1993. – 224 с.
- Кавецкий В. Н. Применение тонкослойной хроматографии для определения дипольного момента органических соединений / В. Н. Кавецкий, Л. И. Бублик // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 13 (4). – С. 1021.
- Крук Л. С. Залежність потенційної небезпечності забруднення урожаю пестицидами від їх полярності / Л. С. Крук, В. М. Кавецький // Агроєкологія та біотехнологія : збірн. наук. пр. ІАБ УААН. – К. : Нора-принт, 1999. – С. 357.
- Kavetsky V. M. Physical and Chemical Criteria for Pesticides Determination and Risk Assessment in Ecosystem / V. M. Kavetsky, N. O. Ryzhenko // Polish J. Chem. – 2008. – Vol. 82. – P. 361–369.
- А. С. №1296930 СССР А 1 G 01 N 30/9615.11. ВНИИГПЭ. Способ определения дипольного момента органических соединений. / В. Н. Кавецкий, Л. И. Бублик (СССР) – №3753317/23-25; заявл. 19.06.84. опубл. 15.03.87. – Бюл. № 10.
- Кавецький С. В. Моніторинг важких металів в системі ґрунт-добрива-рослина та продуктивність кукурудзи на селос на лучно-чорноземних ґрунтах Північної частини Лісостепу України : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. с.-г. наук / С. В. Кавецький. – К., 1994. – 24 с.
- Методичні вказівки по визначенню Hg, Zn, Co, Cd, Cu, Ni в ґрунті, рослинах, у воді методом тонкошарової хроматографії. Узгоджені МОЗ. Постанова головного державного санітарного лікаря України від 10.06.97. № 50. Затверджено Укрдержжхімкомісією за № 50-97 від 19.06.97 / В. М. Кавецький, Г. О. Буожис, С. В. Кавецький та ін. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде : сб. – К. : Минэкологии Украины, 2001. – Вып. 29 – С. 18–24.

12. Козьякова Н. О. Екотоксичний вплив важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) на систему «грунт–рослина» в умовах Полісся та Лісостепу України: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. с.-г. наук / Наталія Олександрівна Козьякова. – К., 2002. – 17 с.
13. Городній М. М. Вплив багаторічного використання добрив на фракційний склад свинцю в ґрунті і надходження його в коренеплоди цукрового буряку / М. М. Городній, С. В. Кавецький, Н. П. Киверига // Науковий вісник НАУ. – 2000. – Вип. 26. – С. 150–154.
14. Риженко Н. О. Фітотоксикологія : виникнення, основи та місце у соціо-екологічній системі наук / Н. О. Риженко // Науковий вісник НАУ. – 2006. – Вип. 100. – С. 292–299.
15. Кавецький В. М. Екотоксичний моніторинг агроценозів агроценозів (концепція та критерії оцінка стану агроценозів) / В. М. Кавецький, Н. О. Козьякова // Науковий вісник НАУ. – 2002. – Вип. 50. – С. 290–293.

V. Kavetskiy, N. Ryzhenko, T. Utchenko, S. Kavetskiy

ECOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF HEAVY METALS (Cd, Cu, Ni, Co, Pb, Zn) IN THE SOIL–PLANT SYSTEM BY POLARITY OF THEIR DYTIZONATES

*The investigation is an attempt to find a basic characteristic of substances for their eco-toxicological risk assessment in biosphere. Polarity of the substance, in our opinion, can be that measure. Influence of different trace elements (Cd, Pb, Zn, Cu, Co, and Ni) on dipole moment of their compounds with diphenylthiocarbazone (ditizon) could be similar to their substances in soil. Comparison of the trace elements impact on polarity of their ditizon substances with phytotoxicity of these elements for spring barley (*Hordeum vulgare*) on two different soils demonstrates tight correlation between these indices. Therefore, further investigation of influence substances polarity on their toxicity, bioavailability, and mobility can be prominent.*

Keywords: ecotoxicological assessment, phytotoxicity, heavy metals, dipole moment, thin layer chromatography, soil, barley plants.

Матеріал надійшов 02.07.2012