УДК 631.95

В.В. Макаренко
к. с.-г. н.
Національний аграрний університет
Н.А. Макаренко
д. с.-г. н.
Інститут агроекології УААН

НАУКОВО-МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ АГРОХІМІКАТІВ

Екотоксикологічний моніторинг агрохімікатів пропонується проводити за комплексом критеріїв та показників, які встановлені на основі теоретичних узагальнень, результатів експериментальних досліджень і прогнозних розрахунків їх впливу на процеси акумуляції, міграції та біотоксичності.

Постановка проблеми

Стратегія подальшого існування людства передбачає комплекс дій, серед яких важливими є заходи із зниження забруднення біосфери. Сучасне сільськогосподарське виробництво вимагає застосування широкого спектру хімічних речовин, серед яких не останнє місце відводиться агрохімікатам (згідно з Законом України „Про пестициди і агрохімікати" до агрохімікатів відносяться органічні, мінеральні добрива, хімічні меліоранти та інші речовини, що застосовуються для підвищення родючості ґрунтів, урожайності сільськогосподарських культур і поліпшення якості рослинницької продукції). Традиційно про агрохімікати формувалося уявлення, як про безпечні хімічні речовини, оскільки вони є продуктами мінеральної природи і ймовірність гострих отруєнь ними не має практичного значення. У той же час, відомо, що систематичне використання агрохімікатів при порушенні оптимальних доз, строків, співвідношень поживних елементів, може призвести до негативних наслідків: зниження ефективного та потенційного рівня родючості ґрунту, забруднення природних вод біогенами та токсикантами, погіршення якості сільськогосподарської продукції та ін. Враховуючи також те, що значна кількість агрохімікатів – продукти переробки відходів промисловості, низько збагачені агроруди, досить високою є ймовірність небезпечного впливу на живі організми та природні екосистеми, за рахунок наявності в них домішок важких металів, радіонуклідів, органічних та неорганічних

© В.В. Макаренко, Н.А. Макаренко

речовин [1, 3-7]. Тому дослідження в напрямі наукового обґрунтування і розробки на цій основі екотоксикологічного моніторингу агрохімікатів є актуальними, що, в свою чергу, визначає доцільність проведення даної роботи.

Аналіз останніх досліджень

Екотоксикологічний моніторинг є складовою екологічного моніторингу навколишнього природного середовища. Він спрямований на спостереження за потенційно небезпечними речовинами, прогноз їх поведінки у компонентах екосистем, розробку заходів щодо зниження їх можливих негативних впливів. Згідно з визначенням Міжнародного наукового комітету з проблем навколишнього середовища (SCOPE) екотоксикологічний моніторинг направлений на вивчення джерел надходження екотоксикантів і процеси їх міграції в компонентах екосистем, біодоступність, біокумуляцію і метаболізм у живих організмах, токсичну дію екотоксикантів і продуктів їх трансформації [8].

У роботах В.Г.Мінєєва, Ю.В.Алєксєєва, В.Н.Кудєярова та інших ще у 70–80 роках XX ст. було показано основні негативні впливи мінеральних добрив на ґрунтову систему. Відомими токсикологами Е.І.Гончаруком, М.С.Соколовим та іншими розроблено методичні підходи до оцінки небезпечності екзогенних хімічних речовин у ґрунті. Фундаментальними працями М.А.Глазовської закладено основи оцінки стійкості ґрунтів до забруднення токсикантами. Колективом учених ґрунтознавців і агрохіміків ННЦ "Інститут ґрунтознавства і агрохімії ім. О.Н.Соколовського" розроблено екологічні нормативи оцінки стану ґрунтів, які знаходяться під антропогенним впливом [2].

Спільними дослідженнями Національного аграрного університету (Україна), Генського університету (Бельгія), університету ім. Гумбольдта (Німеччина) розроблено сучасну стратегію удобрення, яка враховує вплив агрохімікатів на стан навколишнього природного середовища [9].

Виходячи з потреб агропромислового виробництва та враховуючи сучасні вимоги до охорони навколишнього природного середовища, нами було розроблено систему критеріїв, показників та нормативів для здійснення екотоксикологічного моніторингу агрохімікатів.

Методика проведення досліджень

При проведенні досліджень виходили з того, що, агрохімікати є полікомпонентними сполуками і, згідно з чинними стандартами, моніторинг необхідно проводити щодо конкретної речовини, джерелом якої може виступати агрохімікат. При цьому розрізняли *педохімічно активні речовини*, які створюють кислотно-основні і окисно-відновлювальні умови в ґрунті і впливають таким чином на загальний стан ґрунтової системи (переважно макроелементи та їх сполуки – NO_3^-, SO_4^{--},

$C1^-$, Na^+); *біохімічно активні речовини*, які впливають, в першу чергу, на живі організми – мікрофлору, рослини, тварини (As, Cd, Pb, Cr, Zn, Ni, Cu, Sn, Hg, F^- та ін.); речовини, які здатні знаходитися в ґрунті у таких формах, які ведуть до їх *міграції* в поверхневі, ґрунтові та підземні води (NO_3^-, SO_4^{--}, F^-, $C1^-$, Cd, Zn та ін.).

Дослідження з вивчення екотоксикологічних особливостей агрохімікатів, залежно від впливу природних і антропогенних чинників, проводили на базі Інституту агроекології УААН і Чернігівського інституту АПВ УААН в умовах Козелецько-Коропського агроґрунтового району (лівобережна низинна провінція зони Полісся) на дерново-середньопідзолистому супіщаному ґрунті і Бобровицько-Бахмацького агроґрунтового району (північна підпровінція зони Лісостепу) на чорноземі типовому малогумусному. Дослідження величини радіальної міграції катіонів і аніонів проводили в умовах стаціонарних лізиметричних установок, для засипки яких було використано дерново-середньопідзолистий супіщаний ґрунт з морфологічною і генетичною характеристикою відповідно до польових ґрунтових розрізів.

Для характеристики валового запасу і рухомих форм токсикантів у ґрунті використовували комплекс екстрагентів, згідно з загальноприйнятими методиками. Визначення важких металів проводили методами атомно-абсорбційної спектроскопії і хроматографії у тонкому шарі сорбенту, фтору- потенціометричним методом за допомогою фторид-селективного електроду. Оцінку стану ґрунтів за фізико-хімічними показниками проводили: актуальну кислотність ґрунту – шляхом вимірювання концентрації H^+ у розчині методом потенціометрії за допомогою іонселективних електродів; обмінну кислотність ґрунту і вміст рухомого алюмінію – за методом Соколова; гідролітичну кислотність – шляхом вилучення водню оцтовокислим натрієм; вміст обмінного натрію – у водній витяжці за допомогою полуменевого фотометру; вміст часточок ґрунту розміром <0,001 мм – у ході визначення гранулометричного складу ґрунту за методом Долгова і Лічманової; вміст NO_3^- – потенціометричним методом за допомогою іонселективного мембранного електроду; вміст SO_4^{2-} – у водній витяжці об'ємним методом з азотнокислим свинцем $Pb(NO_3)_2$ і дитизоном; вміст $C1^-$ – у водній витяжці об'ємним методом з азотнокислим сріблом $AgNO_3$. Активність ферментів ґрунту визначали за методом Галстяна; нітрифікаційну здатність ґрунту за методом Кравкова; токсичність ґрунту – за показниками розвитку насіння пшениці за методом Акулова.

Результати дослідження

Аналіз і узагальнення експериментальних та літературних даних дозволили виділити основні негативні ефекти, які можуть виникати при застосуванні агрохімікатів і бути прямою або опосередкованою причиною

погіршення стану як ґрунтової системи, так і суміжних екосистем. До них можна віднести привнесення у ґрунт значної кількості потенційно небезпечних хімічних речовин; вплив на біологічну активність ґрунту; вплив на радіальну і латеральну міграцію біогенних і токсичних елементів; зміна кислотно-основних властивостей ґрунту та інші. Виходячи з вищевикладеного, було визначено структуру основних показників екотоксикологічного моніторингу при застосуванні агрохімікатів:

- *ектоксикологічний стан орного шару ґрунту;*
- *вертикальна і горизонтальна міграція біогенних елементів та токсикантів;*
- *біологічна активність ґрунту.*

У результаті проведених досліджень було встановлено, що рівень небезпечного впливу агрохімікату будуть визначати такі основні фактори:

якісний склад агрохімікату – вміст біохімічно активних і педохімічно активних речовин, які здатні негативно впливати на ґрунтову систему; *кількість* потенційно небезпечних речовин, що буде надходити з агрохімікатом до ґрунтової системи (цей показник буде залежати, як від вмісту небезпечних речовин в агрохімікаті, так і від норми і періодичності застосування агрохімікату); *ґрунтово-кліматичні умови* застосування агрохімікату, які можуть сприяти проявленню його негативних властивостей або, навпаки, зменшувати негативний вплив на агроекосистему.

Однією з першочергових вимог при екотоксикологічній оцінці агрохімікату повинно бути проведення досліджень у *найменш сприятливих* (*екстремальних) ґрунтово-кліматичних умовах*, що сприяє максимальній рухомості і міграції основних компонентів, а також забезпечує найбільш інтенсивний вплив на ґрунтовий комплекс, в тому числі на біологічну активність. В Україні, за більшістю показників, таким вимогам відповідає ґрунтово-кліматична зона Полісся з промивним типом водного режиму і дерново-підзолистими ґрунтами легкого механічного складу. У ході експерименту встановлюється найбільш "вузьке" місце і за відповідними екотоксикологічними показниками визначається *гранично допустимий рівень внесення агрохімікату*, який не призведе до руйнації адаптаційного потенціалу елементів екосистеми і забруднення навколишнього середовища. Оскільки до складу агрохімікатів входять хімічні речовини з певним кумулятивним ефектом, то доцільно, крім максимально рекомендованих доз внесення, враховувати можливість сумарного накопичення речовин у ґрунті і досліджувати норми в декілька разів вищі рекомендованих.

Оцінку екотоксикологічного стану орного шару ґрунту доцільно проводити за величиною перевищення фонового і гранично допустимого рівня токсикантів на основі результатів експериментальних досліджень у конкретних ґрунтово-кліматичних умовах. Для кожної ґрунтово-

кліматичної зони характерний свій вміст хімічних елементів у ґрунті – фоновий вміст. Привнесення токсичних елементів у ґрунтову систему ззовні до певної межі не спричиняє негативного впливу, але перевищення може мати негативні наслідки. Обов'язковим при проведенні екотоксикологічного моніторингу агрохімікатів повинно бути встановлення групи хімічних елементів, які повинні підлягати першочерговому контролю. Згідно з ГОСТ 12.1.007-76, першочерговий контроль необхідно здійснювати за елементами I класу небезпечності: Cd, Pb, As, F. Такі елементи, як Cu, Zn, Ni, Co відносяться до II класу небезпечності, тому контроль за ними необхідно проводити.

Відношення вмісту токсичних елементів у ґрунті при застосуванні агрохімікатів до їх фонового вмісту (контрольний варіант) можна використовувати в якості показника екологічного стану ґрунтової системи. Відомо, що забрудненим можна вважати такий ґрунт, в якому вміст токсичного елементу перевищує фоновий вміст у 2–3 рази. Виходячи з цього, нами пропонується наступна градація рівня небезпеки:

рівень небезпеки	перевищення фону, кратність
високонебезпечний	>6
небезпечний	5–6
помірно небезпечний	3–4
малонебезпечний	<2

Поряд з фоновим вмістом доцільно проводити оцінку за рівнем перевищення гранично-допустимої концентрації (ГДК). З нормуванням токсичних елементів через критерій ГДК у практичній діяльності виникає ціла низка проблем. Ці проблеми, перш за все, пов'язані з невідповідністю між фоновим вмістом токсичних елементів у ґрунті та їх гранично-допустимим рівнем за валовим вмістом, про що неодноразово вказувалося у наукових публікаціях. На нашу думку, виходом із даної ситуації є відмова від нормування токсичних елементів за їх валовим вмістом і орієнтація на ГДК рухомих форм. Це пояснюється тим, що негативну дію зумовлюють саме рухомі форми елементів. Безперечно, властивості ґрунтів істотно позначаються на рухомості хімічних елементів, але у кожному конкретному випадку значення має лише їх концентрація у ґрунтовому розчині, і саме вона визначає ступінь їх небезпеки як у дерново-підзолистому ґрунті, так і в чорноземі типовому. Ймовірно, що у ґрунтах з низькою стійкістю до забруднення кількість токсичних елементів у рухомій формі буде більшою, ніж у високостійких ґрунтах навіть при однакових інших умовах. Валовий вміст токсичних елементів доцільно використовувати для загальної характеристики стану ґрунтів і потенційного рівня небезпечності забруднення. Тому при визначенні

екотоксикологічного стану ґрунту відносно ГДК, доцільно керуватися нормативами оцінки за рухомими формами токсикантів:

рівень небезпеки	**перевищення ГДК (рухомі форми), кратність**
високонебезпечний	> 10,0
небезпечний	2,1–10,0
помірно небезпечний	1,1–2,0
малонебезпечний	< 1,0

При проведенні екотоксикологічного моніторингу агрохімікатів повинні враховуватися не лише негативні впливи на ґрунтову систему, а також можлива негативна дія на суміжні екосистеми, зокрема водні. Рухомість хімічних речовин у верхньому шарі ґрунту визначає їх здатність до радіальної і латеральної міграції, що може бути причиною погіршення якості природних вод. В якості кількісного показника активності радіальної міграції було використано коефіцієнт концентрації (Кс), який характеризує ступінь накопичення хімічних речовин у компоненті системи відносно обраного еталону (Л.М. Малишева, 2000). Контролю підлягали хімічні речовини, які під дією агрохімікатів можуть надходити у природні води і впливати на їх якість: хлориди (за Cl^-), сульфати (за SO_4^{2-}) – клас небезпечності IV; F, Ni, Cu, Zn - клас небезпечності III; нітрати (за NO_3^-), Cd, Pb, Co – клас небезпечності II відносно впливу на якість води.

В умовах польових стаціонарних і тимчасових польових дослідів, а також за допомогою лізиметричних установок і гідрохімічних кущів на різних типах ґрунтів було вивчено горизонтальний перерозподіл хімічних речовин як у метровому профілі ґрунту, так і до рівня залягання ґрунтових вод. У результаті було встановлено, що серед іонів більшою активністю радіальної міграції під впливом мінеральних добрив характеризуються аніони, для яких пріоритетним є наступний низхідний ряд: $Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > F^-$. Коефіцієнти концентрації для аніонів коливалися в діапазонах: $C1^-$: 0,7÷16,6; NO_3^- : 0,9÷7,5; SO_4^{2-} : 0,7÷4,2; F^- : 0,9÷1,4. Катіони характеризувалися значно меншою активністю радіальної міграції під впливом мінеральних добрив, їх перерозподіл у профілі ґрунту залежав від особливостей як механічної, так і фізико-хімічної міграції. Коефіцієнти концентрації для Zn,Cu,Cd, Pb, Ni, Co були близькими і коливалися у межах 0,7÷1,7.

Визначення рівнів впливу мінеральних добрив на радіальну міграцію хімічних елементів було проведене на основі встановлення функціональної залежності між величинами коефіцієнтів міграції (Кс) найбільш рухомих хімічних речовин (Cl^- і NO_3^-) і величиною навантаження агрохімікатів на гектар ріллі (NPK, кг/га). Згідно з отриманими результатами, рівні впливу мінеральних добрив на радіальну

міграцію хімічних речовин мають таку градацію: Кс ≤ 1,0 – малонебезпечний; Кс 1,1–2,9 – помірно небезпечний; Кс 3,0–5,0 – небезпечний; Кс ≥ 5,0 – особливо небезпечний рівень.

Поряд з показником активності радіальної міграції рекомендується використовувати такий показник як *швидкість міграції* у ґрунтовому профілі хімічних речовин при застосуванні мінеральних добрив, який вимірюється глибиною проникнення (см) за певний проміжок часу (рекомендується – 3 місяці). За класичними підходами вимагається вивчення міграційних процесів проводити на ґрунтах, що мають максимальну фільтруючу і мінімальну сорбційну та вбирну здатність, такими для умов України є дерново-підзолисті ґрунти легкого механічного складу. Керуючись отриманими експериментальними даними та рекомендаціями, пропонуємо такий поділ рівнів небезпеки:

рівень небезпеки	**Кс (умовні одиниці)**	***швидкість міграції, см***
особливо небезпечні	> 5,0	> 50
небезпечні	3,0 – 5,0	50–21
помірно небезпечні	1,1 – 2,9	20–10
малонебезпечні	≤1,0	<10

Екотоксикологічний моніторинг агрохімікатів повинен включати показники впливу на біологічну активність ґрунту. Вважається, що найбільш придатними показниками стану мікробоценозу при вивченні дії екзогенних хімічних речовин є показники динаміки загальної чисельності мікроорганізмів і "ферментативного дзеркала" ґрунту (набір ферментативних реакцій, які є індикаторами інтенсивності протікання біологічних процесів у ґрунті). Поряд з активністю ферментативних процесів ґрунту широко використовують в якості тест-об'єктів активність нітріфікуючих та амоніфікуючих мікроорганізмів, а також реакцію представників мезофауни, зокрема грунтових черв'яків. Для проведення екотоксикологічного моніторингу за показниками впливу на біологічну активність ґрунту використовують загальноприйняті методичні підходи [6], які передбачають встановлення рівня небезпеки за показниками зниження активності біологічних тестів і часом відновлення попереднього стану:

рівень небезпеки	**зниження чисельності тест-організмів або активності протікання біологічних процесів, %**	**час відновлення чисельності тест-організмів або активності протікання біологічних процесів, міс.**
високо-небезпечний	51–100	>6
небезпечний	25–50	3–6
помірно небезпечний	10–25	1–3
мало-небезпечний	<10	<1

Висновки

Екотоксикологічний моніторинг агрохімікатів при їх застосуванні у сільськогосподарському виробництві доцільно проводити за такими критеріями як ектоксикологічний стан орного шару ґрунту; вертикальна і горизонтальна міграція біогенних елементів та токсикантів; біологічна активність ґрунту. Це дозволить встановити відповідність агрохімікатів екологічним нормативам і розробити рекомендації щодо їх безпечного використання у сільськогосподарському виробництві з врахуванням сучасних вимог до охорони довкілля.

Перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження планується направити на розробку системи показників екотоксикологічної оцінки агрохімікатів за показниками процесів транслокації токсикантів та їх біокумуляції у сільськогосподарських культурах.

Література

1. *Кисель В.И., Жеребная Л.А.* Влияние минеральных удобрений на накопление тяжелых металлов в растениеводческой продукции //Вісник аграрної науки. – 2001. – №2. – С.55–57.
2. Методика моніторингу земель, що перебувають в кризовому стані.– Харків.,1998. – 43 с.
3. *Минеев В.Г., Ремпе Е.Х.* Эколого-биологическая оценка применения средств химизации на разных типах почв // Почвоведение. – 1995. – №8. – С.1011–1021.
4. *Носовская И.И., Соловьев Г.А., Егоров В.С.* Влияние длительного систематического применения различных форм минеральных удобрений и навоза на накопление в почве и хозяйственный баланс кадмия, свинца,никеля и хрома // Агрохимия. – 2001. – №1. – С.82–91.
5. *Потатуева Ю.А., Касицкий Ю.И., Сидоренкова Н.К., Хлыстовский А.Д., Игнатов В.Г., Прищеп Е.Г.* Распределение подвижных форм тяжелых металлов, токсичных элементов и микроэлементов по профилю дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы при длительном систематическом применении удобрений // Агрохимия. – 2001. – №4.– С.61–66.
6. *Потатуева Ю.А., Сидоренкова Н.К., Прищев Е.Г.* Агроэкологическое значение примесей тяжелых металлов и токсичных элементов в удобрениях // Агрохимия. – 2002. – №1. – С.85–95.
7. *Фатеев А.И., Мирошниченко Н.Н., Самохвалова В.Л.* Миграция, транслокация и фитотоксичность тяжелых металлов при полиэлементном загрязнении почвы // Агрохимия. – 2001. – №3. – С.57–61.

8. *Хоружая Т.А.* Методы оценки экологической опасности – М.: «Экспертное бюро-М», 1998 – 224 с.
9. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / за ред. *Д.Мельничука, Дж.Хофман, М.Городнього.* – К.:Арістей, 2004. – 488 с.