

УДК: 581.522.5:351.777:502.4 (477.87)

¹Симканич О.І., к.х.н.; ¹Сухарев С.М., д.х.н., проф.; ¹Крч Х.Л., к.б.н.; ¹Глух О.С., к.х.н.; ¹Криванич О.В., к.фарм.н.; ²Сватюк Н.І., к.т.н.; ²Маслюк В.Т., д.ф.-м.н.; проф.

ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГРУНТАХ ТА ЛІКАРСЬКІЙ РОСЛИНІ *LAMIUM ALBUM L. (LAMIACEAE)* НА ТЕРИТОРІЇ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail:olesjasi123@gmail.com

²Інститут електронної фізики Національної академії наук України, 880016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21

Загальновідомо, що одним з найважливіших показників стану навколишнього середовища є вміст важких металів у окремих його компонентах. Накопичення і забруднення екополютантами відбувається під впливом двох чинників: природного та антропогенного – переважання останнього зростає протягом останніх років. Це, насамперед, може бути обумовлено збільшенням різноманітних джерел забруднення (транспорт, промислові підприємства, побутові відходи) на відносно невеликій площі.

Надходження важких металів у ґрунт визначає можливість їх міграції у ґрунтові води, рослини, а відтак і створює небезпеку для здоров'я людини. Органічні комплекси сполук важких металів є стійкими у навколишньому середовищі та характеризуються значною токсичністю до живих організмів, викликаючи при цьому різні патології [1]. Дія екотоксикантів на людину може бути найрізноманітніша і при певних рівнях інтенсивності – досить специфічна для діючого чинника. Тому, токсичність екополютанта оцінюється не тільки як критерій його впливу на екосистему, але й за здатністю до біокумуляції.

Забруднення ґрунту сполуками важких металів протягом тривалого часу, навіть у незначних кількостях, становить пряму загрозу. Разом з тим, ґрунт, а зокрема його верхній шар з кореневою системою дерев, виступає своєрідним біохімічним бар'єром для багатьох сполук на шляху їх міграції у рослини і ґрунтові води.

Токсичність екополютантів та характер їх міграції обумовлений як умовами середо-

вища (географічне розташування, тип ґрунту, кліматичні умови), так і хімічною природою елемента (формою його перебування у ґрунті). Особливу небезпеку становлять рухомі форми важких металів, (зокрема: Zn, Cd, Ni, Pb, Cu), які характеризуються високою міграційною здатністю у об'єктах довкілля і є легкодоступними для рослин. Це, у свою чергу, призводить до зменшення їх продуктивності та становить загрозу для нормального функціонування біогеоценотичних систем.

У системі «ґрунт-рослина» кінцевою ланкою концентрації важких металів виступають саме зелені насадження. Дикорослі рослини є сировиною для виготовлення лікарських форм і зазвичай не вимагають спеціальної підготовки. Ряд робіт [2, 3] присвячено вивченню акумуляції та міграції екополютантів у сільськогосподарській рослинній продукції. Щодо концентрації важких металів у фітомасі представників дикорослої флори, придатних для використання як лікарської сировини, відомі тільки фрагментарні дані. Тому дослідження ґрунтового покриву і лікарських рослин на предмет забруднення важкими металами та оцінку їх стійкості до забруднення дозволяє вирішити проблему нормування вмісту важких металів у ґрунтах та рослинах. Саме тому моніторингові дослідження у даному напрямку мають вагомое наукове та практичне значення для науковців усього світу.

Матеріали та методи досліджень

Як об'єкт досліджень нами було вибрано ґрунти, а також лікарську рослину *lamium Album L.*, яка має у своєму складі різні групи біологічно активних речовин (БАР), що володіють антибактеріальною та седативною активністю. Такий багатоконпонентний склад лікарської рослинності забезпечує її широке застосування у медичній практиці.

Саме тому комплексний підхід хімічного дослідження, який передбачає і визначення екополютантів у *lamium Album L.* є актуальним для екологічної безпеки лікарських засобів отриманих з даної сировини.

Проби для аналізу відбирались у весняно-літній період на території трьох районів Закарпатської області: Ужгородський, Мукачівський (загальнозоологічний заказник «Добринський»), Свалявський (заказник «Красна долина»). Вибір різних районних ділянок дозволяє не тільки визначити рівень забруднення досліджуваних територій, але й оцінити вплив геоморфологічних факторів на міграцію важких металів у системі «ґрунт-рослина».

Ґрунтові зразки відбирали за «правилом конверту» з глибини 0–10 см гумусового ґрунтового профілю. Середню пробу дослідної точки отримували змішуванням 5-ти окремих зразків, які були відібрані з характерної ділянки площею до 100 м². При визначенні валового вмісту важких металів підготовку проб здійснювали у відповідності з [4], кислоторозчинних форм – у відповідності з [5]. Для пришвидшення мінералізації використовували мінералізатор ІЧ-випромінювання. Зразки рослини відбирали на ділянках відбору проб ґрунтів, мінералізацію проводили згідно стандартної методики [6, 7].

Визначення валового вмісту та рухомих форм важких металів у ґрунті та рослинах проводили методом електроtermічної атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі КАС-120.1.

Проведено аналіз вмісту Cd, Cu, Pb, Zn та розраховано їх міграційну здатність (відношення вмісту кислоторозчинної форми до валового вмісту). Умови визначення важких металів: (довжина хвилі, нм / ширина щілини, нм): Cu – (324,8/0,4); Cd – (228,8/0,7); Pb – (283,3/0,4); Zn – (213,9/0,7). Температура

атомізації Cd – 2300°C; Cu, Pb і Zn – 2400°C згідно [8].

Результати досліджень

Результати визначення вмісту важких металів (валового та кислоторозчинних форм) у гумусовому ґрунтовому профілі для Мукачівського, Свалявського та Ужгородського районів Закарпатської області представлено у табл. 1. Слід зазначити, що саме оцінка реального екологічного стану території проводиться на основі отриманих даних стану гумусового ґрунтового профілю.

Результати наших досліджень показали, що на усіх трьох експериментальних ділянках валовий вміст важких металів у ґрунтах відрізняється незначно.

Згідно представлених результатів у табл. 1, найбільші значення валового вмісту токсикантів встановлено у гумусовому ґрунтовому профілі для Ужгородського району. Загальний валовий вміст екополютантів у ґрунтах Мукачівського району території загальнозоологічного заказника «Добринський» є невисоким – нижчий, ніж у ґрунтах гумусового профілю Ужгородського району.

Досліджувані проби заказника «Красна долина», розташованого у Свалявському районі, мають найменший вміст важких металів серед усіх досліджуваних ділянок. Виняток становить валовий вміст Zn. Так, при концентрації Zn в ґрунті Ужгородського району 46,8±7,0 мг/кг, вміст даного полютанта в гумусовому горизонті Свалявського району зростає і становить 76,0±13 мг/кг.

Такий розподіл по поверхні ґрунтового шару різних досліджуваних ділянок, очевидно, залежить, від метеорологічних особливостей регіону, геохімічних факторів та ландшафту. Крім того, більшість важких металів піддаються гідролізу, що приводить до утворення важкорозчинних сполук і, як наслідок, до їх закріплення у ґрунтовому середовищі. За літературними даними, концентрація валового вмісту може бути використана для оцінки загальної тенденції цих процесів. Слід зазначити, що вміст фіксованих форм токсикантів у ґрунтах не є загрозою для живих організмів. Більшу загрозу становлять форми, що можуть легко переходити в суміжні середовища та рухомі

форми сполук екополютантів, які здатні безпосередньо засвоюватись біотою, та є основним чинником, який визначає деградацію ґрунтів. Отже, ступінь

забезпеченості ґрунту біологічно доступними формами мікроелементів є найбільш значущим фактором, що становить пряму загрозу для людини.

Таблиця 1. Результати визначення вмісту важких металів у гумусовому ґрунтовому профілі різних районів Закарпатської області ($n=6$, $P=0,95$)

| Метал | Вміст ВМ, мг/кг | | МЗ, % |
|--------------------|-----------------|-----------|-------|
| | В.В. | К.Ф. | |
| Ужгородський район | | | |
| Zn | 46,8±7,0 | 13,7±0,4 | 23 |
| Cu | 9,6±1,2 | 1,19±0,10 | 12 |
| Pb | 17,5±0,4 | 4,14±0,12 | 18 |
| Cd | 1,44±0,06 | 0,21±0,01 | 20 |
| Мукачівський район | | | |
| Zn | 33,4±2,7 | 9,7±0,3 | 29 |
| Cu | 9,3±0,3 | 0,24±0,01 | < 10 |
| Pb | 9,4±0,9 | 3,9±0,2 | 41 |
| Cd | 0,24±0,01 | 0,05±0,01 | 15 |
| Свалявський район | | | |
| Zn | 76,0±13,1 | 20,1±0,6 | 41 |
| Cu | 7,66±0,29 | 0,27±0,02 | < 10 |
| Pb | 2,80±0,2 | 0,53±0,03 | 18 |
| Cd | 0,35±0,02 | 0,05±0,01 | < 10 |

Примітка. В.В. – валовий вміст металів; К.Ф. – вміст кислоторозчинних форм металів; МЗ – міграційна здатність металів (відношення вмісту кислоторозчинних форм до валового вмісту).

Оцінка рівня забруднення рухомими формами важких металів аналізованих територій (табл. 1) показала, що найвища їх концентрація встановлена для Ужгородського району.

Досліджено, що концентрація рухомих форм металів, у свою чергу, залежить від валового їх вмісту, вмісту органічної речовини та мінеральних елементів у ґрунті, його генетико-морфологічної будови, тощо [9]. Найменші значення зафіксовано у ґрунтах Свалявського району.

Отже, ґрунти Ужгородського району є найменш стійкими до забруднення важкими металами і забруднюючі речовини в них можуть переходити у рухомі форми та бути доступними для рослин.

Провівши порівняння вмісту екотоксикантів у ґрунтах і рослинах *lamium Album L.* (табл. 2) різних досліджуваних районів, встановлено, що їх концентрація прямопропорційно залежить від концентрації

важких металів у ґрунті. Найвищі значення екополютантів у рослинах зафіксовано для Ужгородського району, найменші – Свалявського. Виняток становить вміст Zn, значення якого найвищі для Свалявського району.

При цьому, слід зазначити, що перевищення вмісту гранично допустимої концентрації важких металів у рослині *lamium Album L.* та ґрунтах різних досліджуваних районів не відбувається.

Для оцінки статистичного взаємозв'язку вмісту екополютантів у рослині *lamium Album L.*, та кислоторозчинною формою важких металів у орному шарі нами використаний ранговий кореляційний аналіз Спірмена.

Коефіцієнт рангової кореляції Спірмена розраховується за формулою [10]:

$$r = 1 - 6 \cdot \frac{\sum d^2}{n^3 - n}$$

де d – різниця рангів досліджуваних ознак, n – обсяг вибірки.

Для того щоб при рівні значущості α перевірити нульову гіпотезу про рівність нулю коефіцієнта рангової кореляції Спірмена генеральної сукупності, при конкуруючій гіпотезі $H_1: \rho \neq 0$, обчислюємо критичну точку:

$$T_{кр} = t(\alpha, k) \cdot \sqrt{\frac{1-p^2}{n-2}}$$

де p – вибірковий коефіцієнт рангової кореляції Спірмена; $t(\alpha, k)$ – критична точка двосторонньої критичної області, яку знаходять за таблицею критичних точок розподілу Стюдента (з рівнем значущості α та числом ступенів свободи $k = n-2$). Якщо $p > T_{кр}$, то нульову гіпотезу відкидають і коефіцієнт p є статистично значущим.

Таблиця 2. Результати визначення вмісту важких металів у рослині *lamium Album L.* різних районів Закарпаття ($n=6, P=0,95$)

| Метал | Вміст ВМ, мг/кг |
|--------------------|-----------------|
| Ужгородський район | |
| Zn | 10,8 |
| Cu | 9,7 |
| Pb | 4,2 |
| Cd | 0,3 |
| Мукачевський район | |
| Zn | 5,3 |
| Cu | 6,2 |
| Pb | 3,9 |
| Cd | 0,3 |
| Свалявський район | |
| Zn | 20,1 |
| Cu | 5,1 |
| Pb | 0,4 |
| Cd | 0,1 |

Встановлено, що для Zn ранговий коефіцієнт Спірмена рівний $p=1$; критична точка $T_{кр}=0$.

Отже, коефіцієнт рангової кореляції Спірмена є статистично значущим 1 з рівнем значущості 0,05. Це говорить про те, що між вмістом кислоторозчинної форми Zn в ґрунті і його вмістом у рослині є виражений прямий, але нелінійний зв'язок. Тобто чим вищий вміст кислоторозчинної форми Zn у ґрунті, тим він вищий у рослинах.

Аналогічна закономірність характерна для Pb. Ранговий коефіцієнт Спірмена для Pb рівний $p=1$; критична точка $T_{кр}=0$. Тобто, вміст Pb в *lamium Album L.* суттєво залежить від концентрації цього металу в ґрунті та його рухомих формах.

Слід зауважити, що не для всіх металів виявилось однакові тенденції залежностей накопичення. Так, ранговий коефіцієнт Спірмена для Cu рівний $p=0,5$; критична точка $T_{кр}=11$.

Отже, статистично значущого зв'язку між вмістом кислоторозчинної форми Cu в ґрунті і його вмістом у рослині не існує.

Для Cd ($p=0,5$; критична точка $T_{кр}=10$) спостерігається аналогічна закономірність, як і для Cu. Тобто ніякого достовірного зв'язку між вмістом даного елемента у рослині та вмісту кислото-розчинної форми у ґрунті немає. Можливо, у представників родини Глухокропівові (*Lamiaceae*), зокрема *lamium Album L.* незалежно від рівня забруднення ґрунту, працюють певні механізми, які регулюють надходження даних важких металів в рослинний організм і сприяють їх детоксикації, що знижує транспорт іонів в тіло рослини.

Висновки

У результаті дослідження було встановлено:

1. Накопичення важких металів Cd, Zn, Cu, Pb у досліджуваних ґрунтах відрізняється, в залежності від місце-знаходження зразків. ґрунти на ділянці Ужгородського району, у порівнянні з ґрунтами на ділянці Мукачівського району та Свалявського району характеризуються вищим вмістом як валових, так і рухомих форм більшості ВМ. Це, очевидно, може бути пов'язано, як з геоморфологією досліджуваних територій так і з антропогенним навантаженням на них.

2. Встановлено, що концентрація ВМ у рослині *lamium Album L.* прямопропорційно залежить від їх концентрації у ґрунті. Найвищі значення екополютантів у рослинах зафіксовано для Ужгородського району, найменші – для Свалявського. Слід зазначити, що перевищення значень ГДК не спостерігається.

3. Розрахувавши ранговий коефіцієнт Спірмена, встановлено, що вміст Zn, Pb в *Lamium Album L.* суттєво залежить від концентрації цього металу в ґрунті у його рухомих формах. Для Cu і Cd такої закономірності не виявлено.

Список використаних джерел

1. Мислива Т.М. Важкі метали в урбоземах агроселітебних ландшафтів південно-західної частини м. Житомира. *Наук. вісн. Нац. ун-ту біоресурсів і природокористування України*. 2011, 162, 155–164.
 2. Валеева Г.Р. Роль отдельных факторов в формировании элементного состава растений: *Автореф. дис... канд. химич. наук: 03.00.16, Казань, 2004.*
 3. Крч Х.Л., Симканич О.І., Гончаров О.В., Сірчак Є.С., Вайс В.В. Визначення вмісту органічних кислот у сировині глухої кропиви білої флори українських Карпат. *Науковий вісник Ужгородського університету: Серія: Медицина*. 2017, 2(56), 25–28.

4. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: *ГОСТ 17.4.4.02-84*. Введ. 01.01.86.
 5. Глушко И.А. Применение инверсионной вольтамперометрии в анализе кислотных вытяжек из почв для определения Cu, Pb и Cd. *Вестник Удмуртского университета. Серия: Химия*. 2005, 8, 87–98
 6. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: *ГОСТ 269.29-94*. Введ. 01.01.96.
 7. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. Сумы: *АО «Селми»*, 1997. С. 36.
 8. Козьякова Н.О. Екотоксичний вплив важких металів (Cd, Pb, Cu, Zn) на систему «ґрунт-рослина» в умовах Полісся та Лісостепу України: *дис... канд. с.-г. наук: 03.00.16, УАН. К., 2002.*
 9. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: *Наука*, 1991. С. 149.
 10. Руденко В.М. Математична статистика: Навч. посіб. К.: *Центр учбової літератури*, 2012. С. 304.

Стаття надійшла до редакції: 12.02.2020.

CONTENTS OF HEAVY METALS IN SOILS AND MEDICINAL PLANTS OF *LAMIUM ALBUM L. (LAMIACEAE)* IN THE TERRITORY OF THE TRANSCARPATHIAN REGION

¹Symkanych O.I., ¹Sukharev S.M., ¹Krch K.L., ¹Hlukh O.S., ¹Kryvanych O.V.,
²Svatiuk N.I., ²Masliuk V.T.

¹*Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidgirna str., 46;
 e-mail: olesjasi123@gmail.com*

²*Institute of Electronic Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
 880016, Uzhhorod, Universitetska str., 21.*

Formation of the chemical composition of plants under natural conditions occurs at the same time as a large number of environmental factors, including the geochemical conditions of the ecotope and the exogenous entry of elements into the soil. However, it cannot be excluded that the translocation of heavy metals from the arable layer of soil into plants depends not only on edaphic factors, but also on the physiological and biochemical characteristics of plants.

This study presents the results of heavy metals content in soils and medicinal plant *lamium Album L. (Lamiaceae)*, in the territory of Transcarpathian region. It is established that the gross content of heavy metals is the highest in the soils of Uzhhorod district in comparison with other studied territories. However, exceeding the maximum permissible concentration is not observed. Comparison of the concentration of ecotoxicants in the investigated soils with the background content makes it possible to judge the presence or absence of anthropogenic pollution. It is important that

fixed forms of ecotoxicants do not pose a threat to living organisms. The greater danger is the content of acid-soluble forms.

According to the obtained, as in the case of gross content, the concentration of mobile forms of ecopolyants is the highest for the Uzhhorod district. The lowest values were recorded in the soils of Svaliava district. This, obviously, can be caused by both the geomorphological features of the area and the increase of anthropogenic load on the territory. Regarding the migration of heavy metals in the soil-plant system, it is found that the content of eco-pollutants in the plant is directly proportional to their soil content. The results of the studies showed that the plants *lamium Album L. (Lamiaceae)*, accumulate heavy metals, acting as a kind of filtration system, which is relevant from the standpoint of evaluating the quality of medicinal plant raw materials, as well as predicting the possibilities of phytoremediation. Calculating the Spearman's rank coefficient, it is found that the content of Zn, Pb content in *lamium Album L.* is significantly dependent on the concentration of this metal in the soil and its mobile forms. For Cu and Cd, no such regularity was found.

Keywords: heavy metals; migration; soil; Spearman factor; plants.

References

1. Myslyva T.M. Vazhki metaly v urbozemakh ahroselitebnykh landshaftiv pivdenno-zakhidnoi chastyny m. Zhytomyra. *Nauk. visn. Nats. un-tu bioresursiv i pryrodokorystuvannia Ukrainy*. 2011, 162, 155–164 (in Ukr.).
2. Valeeva G.R. Rol otdeynykh faktorov v formirovani elementnogo sostava rasteniy: *Avtoref. dis.... kand. himich. nauk: 03.00.16*, Kazan, 2004 (in Russ.).
3. Krch Kh.L., Symkanych O.I., Honcharov O.V., Sirchak Ye.S., Vais V.V. Vyznachennia vmistu orhanichnykh kyslot u syrovyni hlukhoi kropyvy biloi flory ukrainskykh karpas. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu: Seriya: Medytsyna*. 2017, 2(56), 25–28 (in Ukr.).
4. Ohrana prirody. Pochvy. Metody otbora i podgotovki prob dlya himicheskogo, bakteriologicheskogo, gelmintologicheskogo analiza: *GOST 17.4.4.02-84*. Vved. 01.01.86 (in Russ.).
5. Glushko I.A. Primenenie inversionnoy voltamperometrii v analize kislotnykh vytyazhek iz pochv dlya opredeleniya Cu, Pb i Cd. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya: Himiya*. 2005, 8, 87–98 (in Russ.).
6. Syire i produkty pischevyie. Podgotovka prob. Mineralizatsiya dlya opredeleniya sodержaniya toksichnykh elementov: *GOST 269.29-94*. Vved. 01.01.96 (in Russ.).
7. Atomno-absorbtsionnaya spektroskopiya. Metodicheskie rekomendatsii. Sumyi: AO «Selmi», 1997. S. 36 (in Russ.).
8. Koziakova N.O. Ekotoksychnyi vplyv vazhkykh metaliv (Cd, Pb, Cu, Zn) na systemu «hrunt-roslyna» v umovakh Polissia ta Lisostepu Ukrainy: *dys... kand. s.-h. nauk: 03.00.16*, UAAN. K., 2002 (in Ukr.).
9. Ylyn V.B. Tiazhelye metally v systeme pochva-rastenye. Novosybyrsk: Nauka, 1991. S. 149 (in Russ.).
10. Rudenko V.M. Matematychna statystyka. K.: *Tsentr uchbovoi literatury*, 2012. S. 304 (in Ukr.).