

**ПРИМЕНЕНИЕ АНТИДОТОВ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ СИСТЕМЫ
ПОЧВА – РАСТЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Сообщение 5. Некоторые теоретические подходы,
критерии и перспективы разработки детоксикантов

В. Л. Самохвалова, Л. В. Сухова

Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського»
ЗАСТОСУВАННЯ АНТИДОТІВ ПРИ ЗАБРУДНЕННІ СИСТЕМИ ҐРУНТ–РОСЛИНА
ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

Повідомлення 5. Деякі теоретичні підходи, критерії та перспективи
розробки детоксикантів

Представлено концептуальні положення застосування детоксикантів, виділено критерії,
які дозволяють визначити необхідність та перспективи розробки нових антидотів, визначено
теоретичні підходи оцінки їх ефективності з урахуванням природи токсиканту, дози антидоту,
дії фактору часу, показника активності.

Ключові слова: забруднення, важкі метали, детоксикація, теоретичні підходи, критерії.

V. L. Samokhvalova, L. V. Suuhova

National Scientific Center «Sokolovsky Soil Science and Agrochemistry Research Institute»
APPLIANCE OF THE ANTIDOTES IN CASE OF THE HEAVY METALS POLLUTION
OF A SOIL–PLANT SYSTEM

Report 5. Some theoretical approaches, criterias and prospects
of a detoxicants theory development

Conceptual positions of decontaminants application are submitted, the criteria allowing to de-
termine necessity and prospects of new antipillboxes working out are allocated, theoretical ap-
proaches of their efficiency estimation are determined in view of a toxicity nature, dozes of an an-
tipillbox, action of the time factor and parameter of an antipillbox activity.

Key words: pollution, heavy metals, detoxication, theoretical approaches, criterias.

В связи с ростом интенсивности использования почв в промышленных и urba-
низированных районах одно из центральных мест занимает проблема охраны земель-
ных ресурсов от загрязнения. Техногенное поступление в биосферу химических эле-
ментов превратилось в актуальную проблему. Этот процесс сопровождается значи-
тельным возрастанием концентрации металлов – загрязнителей в биосфере. Тяжелые
металлы (ТМ) определены как особо опасные загрязнители, главная опасность кото-
рых состоит в способности постепенного концентрирования в трофических цепях,
негативно воздействуя на функционирование отдельных звеньев биосферы, в том
числе почвенную систему и отдельные ее свойства. В связи с этим активизировались
исследования по изучению природоохранного значения инактиваторов токсичности,
поиску путей предотвращения, снижения и ликвидации степени негативного влияния
ТМ на систему почва–растение.

Обобщение литературных данных и проведенные нами исследования показали,
что для восстановления плодородия почв, загрязненных ТМ, необходимо применение
специальных мероприятий по детоксикации и деконтаминации загрязнения, которые
включают комплекс методов и способов, направленный на получение экологически
чистой продукции, кардинальное очищение почв от ТМ в зависимости от химическо-
го состава, уровня загрязнения. При этом необходимо исходить из трех основных
концептуальных положений: оценки опасности влияния загрязнителей на систему
почва–растение; экологической и экономической целесообразности проведения
мероприятий по предупреждению, снижению и ликвидации токсического процесса;

рассмотрения вопросов экологической безопасности разработки и использования новых агротехнических приемов, технологий в зонах техногенеза в зависимости от уровней и спектра загрязнения ТМ (Богачева, 1996; Samokhvalova, Fateev, 2001; Самохвалова, 2002, 2006 и др.), т. е. необходима система мониторинга и охраны почв от техногенного загрязнения ТМ, включающая радикальные мероприятия и меры локального действия детоксикантов.

Ключевым аспектом проблемы является оценка состояния системы почва–растение в условиях разного уровня и спектра антропогенных нагрузок. Существуют разные подходы, критерии оценки влияния техногенеза. Однако суть их одна – определение норм допустимого воздействия – предельно допустимой концентрации (ПДК), предельно допустимых выбросов (ПДВ), предельно допустимой экологической нагрузки (ПДЭН) и др. При этом используются различные принципы нормирования: *гигиенический* (учет токсичности металлов относительно растений, животных, человека); *экологический* (учет токсичности загрязнителей в почвенной системе и сопредельных с ней сред); *экономический* (учет реакции растений (депрессия урожая и др.) на изменения почвенного плодородия при загрязнении)).

Необходим дифференцированный подход при ранжировании загрязненных территорий и определении ПДК ТМ. Обязательным является учет геохимического фона содержания металла – токсиканта в почве, реакций растений на загрязнение. Причем почвы, обладающие высокой адсорбционной способностью (высокий показатель содержания органического вещества, ила, карбонатные с нейтральной и щелочной реакцией почвенного раствора) будут иметь высокую самоочищающую способность (связывание металлов в нерастворимые соединения). Почвы низкобуферные (песчаные, кислая реакция почвенного раствора, низкая емкость поглощения) слабо удерживают металлы, характеризуются низким порогом токсичности (Рэуце, 1986; Головина, 1987 и др.).

Для формирования основ устойчивого развития и решения экологических проблем в Украине, наряду с социально-экономическими мероприятиями, необходимо существенно реформировать системы использования почвы, охраны и ее восстановления. Со времени принятия нового Земельного кодекса (Екологічне законодавство України, 2001) в Украине появилась законодательная основа для решения актуальных вопросов, связанных с введением статуса техногенно загрязненных почв, определения особенностей их использования и порядка консервации. Однако необходимые нормативы пока отсутствуют, что существенно сдерживает практическое использование статей Земельного кодекса. Все разработанные мероприятия имеют рекомендательный характер, их проведение в зонах техногенеза не регламентировано, что, безусловно, тормозит их внедрение.

Исходя из того что любой детоксикант является химическим соединением, как и загрязнитель, против которого его применяют, часто не обладает полным антагонизмом с токсикантом, несвоевременное применение, неправильная доза детоксиканта и некорректная схема могут негативно повлиять на токсичность загрязнителя, состояние системы почва–растение в целом. Безусловно, что коррекция рекомендуемых способов применения инактиваторов токсичности, ориентируясь на визуальные признаки проявления токсических эффектов биообъектов, приведет к позитивному результату. Однако такое корригирование возможно в случае использования заранее разработанных и известных сценариев мероприятий детоксикации в условиях загрязнения ТМ, включающих использование инактиватора токсичности в соответствии с визуальными признаками токсических эффектов растений, микроорганизмов и других тест–объектов. При этом важной задачей является усиление эффективности антидотов в системе почва–растение. Довольно часто используется тривиальный путь – увеличение дозы детоксиканта. Однако такой подход предполагает жесткие ограничения использования, лимитируемые экономической целесообразностью применения доз детоксиканта, схема применения которых предварительно должна отработываться в научном эксперименте, затем рекомендоваться к практическому использованию. Отработка правильной схемы применения инактиватора токсичности является важнейшим элементом системы разработки и выбора эффективного антидо-

та, позволяющая окончательно сформировать оптимальную стратегию использования разработанного приема детоксикации. Результаты зарубежного опыта разработки современных видов антидотов и отдельные схемы применения детоксикантов в агроценозах представлены в сообщениях 1–2 (Самохвалова, 2006).

Основанием для создания эффективного детоксиканта в системе почва–растение являются два основных пути: случайное эмпирическое обнаружение факта антагонизма токсиканта и антидота; целенаправленное изучение механизмов действия ТМ, особенностей их токсикокинетики, установление возможности химической трансформации их токсичности. Однако пока не найден активный антагонист токсиканту, процесс разработки инактиваторов токсичности крайне трудоемок. После выявления антагониста наступает этап планирования и проведения целенаправленных исследований по выбору из числа аналогов предполагаемых инактиваторов таких средств, которые в наибольшей степени соответствуют требованиям высокой эффективности, экономической целесообразности, адаптивности применения в системе почва–растение.

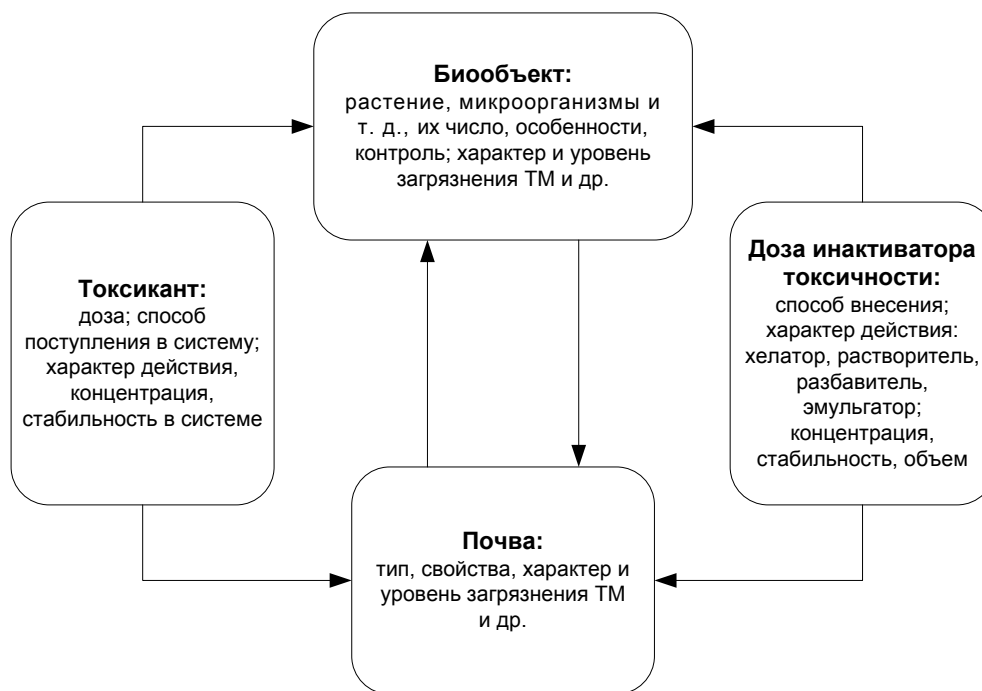
Оценку эффективности средств, рассматриваемых как потенциальные инактиваторы токсичности ТМ, предлагается проводить в экспериментах *in vitro* и *in vivo* в рамках экотоксикологических исследований.

Отдельные свойства антидотов, в основе действия которых лежит химический и биохимический антагонизм, могут быть оценены *in vitro* (в пробирках). В исследованиях с биообъектами (растения, культура клеток, микроорганизмы и т.д.) необходимо провести скрининг эффективности хелатирующих агентов в отношении спектра металлов и уровней загрязнения системы почва–растение. Активность детоксикантов можно прогнозировать на основе теоретических положений координационной химии (образование координационной связи, анализ величин констант стабильности комплекса хелатор – металл и др.). Однако эффективность комплексообразователя определяется средством к металлу, растворимостью его в воде, липофильностью, способностью аккумулироваться в биообъектах, другими особенностями взаимодействия комплексона с биосистемами (Яцимирский, 1979). В этой связи опыты с тест-объектами могут быть элементом предварительной оценки антидотов перед детальным изучением *in vivo*.

Известно, что активность некоторых антидотов связана с ингибиторным действием на ферменты системы почва–растение (Мозгова, 1996). Поэтому важным является обязательное проведение скрининга инактиваторов токсичности, анализируя их возможные ингибиторные свойства. Необходимо получить информацию и о кинетике восстановления активности ферментов, угнетенной ТМ. Преимущество таких исследований состоит в простоте получения большого количества данных, возможности работать с ферментами биообъектов, что значительно упрощает процесс экстраполяции экспериментальных данных, полученных *in vitro*, на реальные полевые условия, повышая информативность и результативность проведенных исследований. Однако анализ результатов исследований токсикологов (Трахтенберг, 1995) показывает, что для характеристики антидотов с физиологическим антагонизмом опыты *in vitro* не всегда будут информативны, так как не могут дать исчерпывающей информации о потенциальной активности изучаемых инактиваторов токсичности. Сложности возникают и при попытке сравнивать эффективность детоксикантов с различным механизмом действия. Поэтому следующим шагом в исследованиях является изучение эффективности антидота и его оценка в опытах *in vivo* (на биообъектах), с определением условий взаимодействия токсиканта и инактиватора, выбором оптимальной дозы последнего, учетом действия фактора времени, особенностей развития токсических реакций в системе почва–растение в полевых условиях. Следуя такому алгоритму действий, есть возможность получить количественные характеристики ожидаемого эффекта инактивации токсичности ТМ в системе почва–растение. Однако необходимо учитывать, что исследование эффективности антидота необходимо планировать, чтобы получить максимум необходимой информации с минимальной затратой средств, полученные данные должны быть достоверными, количество биообъектов достаточным. Выбор последних должен быть тщательно

продуман с учетом знаний видовых особенностей биологического объекта, химизма процессов в почвенной системе при загрязнении ТМ. Необходимо стремиться к тому, чтобы эффекты ТМ и механизмы действия антидота были одинаковы, последовательность поступления загрязнителя и инактиватора токсичности в систему были сопряженными.

Изучение эффективности антидотов в системе почва–растение предполагает изучение основных факторов (токсикант, антидот и др.) и их составляющих в системе почва–биообъект (рисунок).



Структурная схема изучения эффективности инактиваторов токсичности ТМ в системе почва – растение

Токсикант. Важным фактором, влияющим на результат эксперимента, является доза ТМ, условия его поступления в биокосную и биологическую системы. Первый возможный подход состоит в испытании эффективности детоксиканта в условиях поступления фиксированной дозы ТМ в систему. Второй подход – определение характеристик зависимости «доза – эффект» у растений контроля и вариантов с применением детоксиканта, с последующим сравнением полученных величин. При этом результат будет основываться на большой выборке данных, носить однозначный характер. Методика определения параметров зависимости «доза – эффект» общепринятая (Голиков, 1986). Однако сложности могут возникнуть при интерпретации получаемых результатов применительно к системе почва–растение, включающей взаимодействие биологической и биокосной составляющей. Следует учитывать, что влияние антидота на растения почти всегда носит не прямой, а опосредованный характер, поскольку большая часть инактиваторов токсичности вносится в почву, где антидот, как и загрязнитель, претерпевает трансформационные процессы. Также можно предположить, что одна из сложностей будет связана с неодинаковым углом наклона экспериментальных прямых токсичности ТМ для контрольного варианта и вариантов с внесением фиксированной дозы детоксиканта. Использование последней характеризует эффективность антидота только в одной точке. Поэтому в зависимости

от направления расхождения кривых доза – эффект и условий загрязнения (уровни и его характер) необходимо исследовать эффективность действия инактиватора токсичности и при других действующих дозах токсиканта, разрабатывая новые подходы с целью установления дозы токсиканта, при которой отмечалась бы устойчивая ответная реакция (токсический эффект) биологической системы на загрязнение ТМ при одновременном выявлении защитного эффекта антидота (если он проявляется).

Антидот. Выбор дозы разрабатываемого инактиватора токсичности осуществляется, как правило, эмпирически. На начальных этапах исследования его эффективность оценивается при внесении в систему почва–растение в нескольких дозах. Таким образом, вырабатываются оптимальные схемы внесения, которые корректируются результатами исследований эффективности антидота. На заключительных этапах оценивается эффективность рекомендуемой схемы и доз внесения. Причем способ внесения детоксиканта при его экспериментальном изучении должен соответствовать способу и схеме применения на практике при необходимости учета важной характеристики антидотов – их стабильности. Нестабильные при хранении детоксиканты, несмотря на высокую эффективность, не могут найти широкое применение в практике.

Фактор времени. Важным фактором, влияющим на эффективность антидотов, является временной промежуток между началом его внесения в систему и моментом действия токсиканта, а также время между внесением детоксиканта. В исследованиях детоксикант может быть внесен: до поступления ТМ (в случае большой вероятности аварийных залповых выбросов и экономической целесообразности внесения) с целью профилактики загрязнения; через определенный промежуток времени после поступления в систему или в период времени воздействия токсиканта в системе почва–растение; либо при появлении признаков токсического процесса с целью снижения и ликвидации его действия. При этом условия испытания эффективности антидотов должны соответствовать условиям его применения в реальной обстановке локальных техногенных загрязнений ТМ.

Показатель активности. В исследованиях эффективность действия антидота в системе почва–растение оценивают по его влиянию на биообъекты, загрязненные ТМ. Критерием эффективности действия служит продуктивность загрязненного биообъекта. Увеличение показателя свидетельствует в пользу эффективности испытываемого средства. Однако необходимо учитывать, что при полиэлементном характере загрязнения почв и растений ТМ не удастся создать универсальных антидотов, защищающих от спектра загрязнителей и их высоких доз. Поэтому усилия в этом направлении должны концентрироваться на разработке антидотов, существенно снижающих уровень загрязнения ТМ, уменьшающих вероятность проявления токсических эффектов в системе почва–растение, повышающих эффективность других возможных средств и методов ликвидации загрязнения. В этих случаях необходимо использование методов оценки функционального состояния почв и растений. При выборе необходимых к использованию методов следует изучать и учитывать механизм токсического действия загрязнителя, проявления токсичности в системе почва–растение. Для целей оценки эффективности антидотов используют инструментальные, макроскопические и микроскопические методы исследований. При оценке эффективности антидотов, вступающих в химическое взаимодействие с токсикантами (комплексообразователи) или влияющих на их метаболизм, объективными показателями их активности могут стать показатели токсикокинетики загрязнителя: период полувыведения, объем и характер распределения, содержание метаболитов и их свойства в системе почва–растение. Данные, свидетельствующие об ускорении миграции загрязнителей или угнетении токсичности, являются также показателями эффективности разрабатываемых антидотов. При таком подходе получаемые результаты будут представлять интерес, позволят сделать обоснованное заключение об эффективности инактиваторов токсичности в системе.

Разрабатываемые антидоты в агрофере должны соответствовать определенным экологическим требованиям и решать одновременно несколько задач (детоксикация ТМ, источник питания и др.) при их внесении в почвенную систему. Возможным пу-

тем решения является создание антидотных препаратов, в состав которых могут быть включены элементы – антагонисты действия токсиканта, вещества с различными механизмами антагонизма, средства коррекции неблагоприятных эффектов антагонистов. За счет этого есть возможность снизить дозы вносимых детоксикантов, повысить эффективность их действия. Перед внедрением новых средств в практику следует провести их детальное сравнение с существующими. Показателями сравнения являются: эффективность, удобство использования, сроки хранения, стоимость.

Накопленные данные по проблеме использования антидотов в системе почва – растение позволяют определить перспективы разработки новых инактиваторов токсичности, заключающиеся в следующем: антидоты могут быть разработаны не для всех загрязнителей неорганической природы. Маловероятна разработка антидотов в отношении токсикантов, в основе механизма действия которых лежит разрушение структуры биологических систем, образование прочных ковалентных связей с биомолекулами. Кроме того, если сроки, в течение которых антагонисты токсикантов оказываются эффективными, непродолжительны и ограничены временем действия, необходимым для взаимодействия токсиканта с молекулами – мишенями, то разработка таких инактиваторов токсичности теряет смысл.

Второй важный аспект проблемы заключается в том, что антидоты малотоксичных, но опасных токсикантов редко оказываются достаточно эффективными. Не все ТМ проявляют свою токсичность сразу, часто токсичность носит скрытый характер и в этом кроется большая опасность. Токсикологами установлено, что чем менее токсично вещество, тем менее специфично его действие, тем больше механизмов, посредством которых оно инициирует развитие токсического процесса. Поскольку антагонизм веществ никогда не бывает абсолютным и, как правило, развивается по определенному механизму, антидоты к малотоксичным веществам в большинстве случаев способны депрессировать лишь один из возможных механизмов действия загрязнителя, не обеспечивая защиты системы.

Противоядия следует разрабатывать лишь для ограниченного количества загрязнителей, конкретных условий загрязнения (залповые выбросы, аварии, высокие уровни загрязнения и токсичности загрязнителей). Практически любой элемент периодической системы Д. И. Менделеева и любое неорганическое соединение теоретически может стать причиной развития токсического процесса в системе почва – растение. Поэтому нереалистичной является постановка задачи на разработку антидотов к любому из них.

Критериями, позволяющими определить вещества, разработка антидотов к которым имеет смысл в современных условиях, могут быть: потенциальная возможность применения токсиканта в военных целях; большие масштабы производства и высокая вероятность формирования массовых поражений людей при авариях и катастрофах; высокая токсичность загрязнителя в сочетании с обратимостью действия на системы – мишени; установленные механизмы токсического действия, позволяющие возможность разработки противоядия; информация о наличии веществ – антагонистов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Богачова В. Л.** Вплив техногенного забруднення ґрунту важкими металами на елементи його родючості, урожай та якість сільськогосподарської продукції: Автореф. дис. ... канд. с.-г. наук. – 1996. – 26 с.
- Голиков С. Н.** Общие механизмы токсического действия / С. Н. Голиков, И. В. Саночкин, Л. А. Тиунов. – Л.: Медицина, 1986. – 276 с.
- Головина Л. П.** Геохимический фон тяжелых металлов в почвах УССР / Л. П. Головина, М. Н. Лысенко, А. М. Александрова // Химия в сельском хозяйстве. – 1987. – № 2. – С. 52-54.
- Екологічне законодавство України:** Зб. нормат. актів / Відп. ред. І. О. Заяць. – К.: Юрінком Інтер, 2001. – 416 с.
- Регенерация почв** после загрязнения тяжелыми металлами / Н. П. Мозгова, Г. А. Евдокимова // Тез. докл. 2-го съезда о-ва почвоведов. Санкт-Петербург, 27–30 июня, 1996. – М., 1996. – Кн. 2. – С. 285-286.
- Рэуце Ж.** Борьба с загрязнением почвы / Ж. Рэуце, С. Кырстя. – М.: Агропромиздат, 1986. – С. 87-89.

Самохвалова В. Л. Екологічна безпека та рівень техногенного забруднення довкілля // Вісник ХДАУ. – 2002. – № 2. – С. 128-133.

Самохвалова В. Л. Применение антидотов при загрязнении тяжелыми металлами системы почва – растение. *Сообщение 1.* Отдельные концептуальные подходы к проблеме // Экология та ноосферологія. – 2006. – Т. 17, № 1-2. – С. 91-98.

Самохвалова В. Л. Применение антидотов при загрязнении тяжелыми металлами системы почва – растение. *Сообщение 2.* Зарубежный опыт детоксикации тяжелых металлов. Обзор результатов исследований за период 1995–2000 гг. // Грунтознавство. – 2006. – Т. 7, № 3-4. – С. 50-66.

Трахтенберг И. М. Тяжелые металлы во внешней среде: гигиенические и экологические аспекты / И. М. Трахтенберг, В. С. Колесников, В. П. Луковенко. – Минск: Наука и техника, 1995. – 286 с.

Яцимирский К. Б. Биологические аспекты координационной химии / К. Б. Яцимирский, Ю. И. Братушко, Л. И. Бударин и др. – К.: Наук. думка, 1979. – 268 с.

Samokhvalova V. L., Fateev A. I. Technogenic polluted soils in Ukraine: heavy metals migration, translocation and method of contaminated soils detoxication // Assessment of the quality of contaminated soils and sites in Central and Eastern European countries (CEEC) and new independent states (NIS), 30 September – 3 October 2001, Sofia, Bulgaria, 2001. – P. 15-16.

Надійшла до редколегії 21.03.07