

УДК 504.054:574.4:502.75

## НАУКОВІ ОСНОВИ ОЦІНКИ ФІТОТОКСИЧНОСТІ МЕТАЛІВ (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn)

Риженко Н.О.

Державна екологічна академія  
післядипломної освіти та управління  
вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2, 03035,  
м. Київ alsko2011@ukr.net

Представлено результати дослідження особливостей впливу металів (Cd, Pb, Ni, Co, Cu, Zn) на фітокомпонент екосистем. Розширено методологію оцінки небезпечності металів в екосистемі через розроблення алгоритму показника фітолетальної дози ( $PhLD_{50}$ ), який є універсальним достовірним індексом фітотоксичності металів та дає змогу провести порівняльне оцінювання токсичності цих поллютантів. Розроблено науковий підхід до екологічного нормування, який є основою для регулювання безпечного рівня металів у ґрунті щодо фітокомпонента екосистеми за допомогою фітогранично допустимої концентрації. Встановлено, що полярність сполук металів дає змогу прогнозувати їх небезпечність, зокрема, фітотоксичність. Розроблено фітотоксикологічну класифікацію небезпечності металів, яка дає змогу виявляти їх шкідливий вплив на фітокомпонент екосистеми в умовах забруднення. *Ключові слова:* метали, фітотоксикологічна оцінка, екосистема, забруднення, фітотоксичність, екологічна небезпека, рослини.

**Научные основы оценки фитотоксичности металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn).** Рыженко Н.О. Представлено результати дослідження особливостей впливу металів (Cd, Pb, Ni, Co, Cu, Zn) на фітокомпонент екосистем. Розширена методологія оцінки небезпечності металів в екосистемі за допомогою розроблення алгоритму показника фітолетальної дози ( $PhLD_{50}$ ), який є універсальним достовірним індексом фітотоксичності металів та дає змогу провести порівняльне оцінювання токсичності цих поллютантів. Розроблено науковий підхід до екологічного нормування, який є основою для регулювання безпечного рівня металів у ґрунті щодо фітокомпонента екосистеми за допомогою фітогранично допустимої концентрації. Встановлено, що полярність сполук металів дає змогу прогнозувати їх небезпечність, зокрема, фітотоксичність. Розроблено фітотоксикологічну класифікацію небезпечності металів, яка дає змогу виявляти їх шкідливий вплив на фітокомпонент екосистеми в умовах забруднення. *Ключевые слова:* металлы, фитотоксикологическая оценка, экосистема, загрязнение, фитотоксичность, экологическая опасность, растения.

**Scientific basi of assessment of phytotoxicity Metals (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn)** Ryzenko N.O. The study's results of the features of the metals (Cd, Pb, Ni, Co, Cu, Zn) influence on phytocomponent in ecosystems are presented in the thesis. The methodology for assessing the risk of metals in the ecosystem through the development of a Phytolethal Dose ( $PhLD_{50}$ ) algorithm was expanded, which is the universal reliable index of phytotoxicity of metals and allows comparative evaluation of the toxicity of these pollutants. A scientific approach to ecological standardization has been developed, which is the basis for regulating the safe level of metals in the soil concerning the phytocomponent in the ecosystem by means of Phyto maximum allowable concentration. It has been established that the polarity of metal compounds allows predicting their hazard, in particular, phytotoxicity. The phytotoxicological classification of the hazardous metals has been developed, which allows detecting their harmful effects on the phytocomponent in the polluted ecosystem. *Key words:* metals, phytotoxicological assessment, ecosystem, pollution, phytotoxicity, environmental hazard, plants.

**Постановка проблеми.** Одними з основних шкідливих та поширених у територіальному та номенклатурному аспектах забруднювачів екосистем є метали, оцінка небезпечності яких серед різноманітних груп токсикантів є неоднозначною [1; 2; 4; 11; 34]. Адже метали-мікроелементи, з одного боку, забезпечують нормальну життєдіяльність організмів, а з іншого – є токсичними для біоти за умови їх надлишку в екосистемі [8; 9; 15–17; 22].

Забруднення екосистем металами техногенного походження у результаті застосування промислових, транспортних, аграрних та інших технологій спричиняє порушення функціонування фітокомпонента, що зумовлює втрату внутрішньої динамічної рівноваги екосистеми [26; 33; 42; 52]. Нині відсутні науково обґрунтовані методи оцінки небезпечності

металів для рослин за умов забруднення екосистеми та екологічні норми рослинної компоненти – основного акумулятора забруднень [40; 41]. Адже чинні нормативи вмісту металів в об'єктах довкілля є санітарно-гігієнічними [35; 38]. Виявлення закономірностей транслокації, біоаккумуляції металів в екосистемах розв'язує проблему прогнозування наслідків забруднення [23; 27–29; 36; 37; 43].

В умовах забруднення екосистем рослини є головним акумулятором металів [13]. У зв'язку з цим підвищені концентрації металів у фракціях фітомаси призводять не лише до розбалансування окремих життєво важливих функцій рослин, але й до порушення фітопродукційного процесу загалом, що спричиняє втрату як територіальної, так і компонентної екологічної рівноваги екосистем [39].

Сучасні підходи гігієнічного нормування спрямовано на регулювання токсикантів у довкіллі винятково з огляду їх впливу на здоров'я людини без урахування екологічного та фітотоксикологічного аспектів [44; 49; 50]. Удосконалення екологічного нормування металів стосується, насамперед, ґрунту, що дає підстави стверджувати про доцільність розробки підходів фітотоксикологічного нормування та класифікаційних основ оцінки небезпечності металів щодо фітокомпонента [41].

**Мета** досліджень – розробити наукові основи оцінки фітотоксичності металів (Cd, Pb, Cu, Co, Zn, Ni) у системі «ґрунт-рослина».

**Методологічне або загальнонаукове значення.** Для прогнозу транслокації, біоаккумуляції металів в умовах забруднених екосистем проведено модельний вегетаційний дослід, який передбачав штучне внесення Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn у дерново-середньопідзолистий ґрунт та чорнозем типовий малогумусний у різних кількостях (табл. 1).

Концентрація рухомих форм (1 н НСІ) на контрольному варіанті без унесення штучних фонів

металів становила, мг/кг: Cd – 0,1; Pb – 0,3; Cu – 0,92; Zn – 2,4; Ni – 1,1; Co – 1,5 (дерново-середньопідзолистий ґрунт); Cd – 0,11; Pb – 0,32; Cu – 2,6; Zn – 5,3; Ni – 2,3; Co – 2,5 (чорнозем типовий малогумусний). Як тест-культура розглядався ячмінь ярий (*Hordeum vulgare* L.) (ДСТУ ISO 11269-2:2002). Повторність варіантів досліду – чотирикратна. Підготовку ґрунту та наповнення посудів проводили згідно з методикою для вегетаційних дослідів за Б. Доспеховим [25].

При аналізі фітометричних показників тест-культури застосовували метод спостережень із вимірюванням маси рослин. Коефіцієнт біоаккумуляції розраховували за рівнянням:

$$Кб = \frac{Conc_{росл.}}{Conc_{ґрунт}}, \quad (1)$$

де Кб – коефіцієнт біоаккумуляції,  $Conc_{росл.}$  – концентрація у рослині, мг/кг сухої речовини;  $Conc_{ґрунт}$  – концентрація у ґрунті, мг/кг (1 н НСІ).

Вміст металів у ґрунті та рослинах визначали методом хроматографування у тонкому шарі сорбенту (МВВ 50–97, 19.06.1997) [24]. Коефіцієнт варіації, ранжирування виборок, віднесення до фітотоксикологічних класів проводили за загальноприйнятими методиками у біометрії [30]. Розрахунок  $PhLD_{50}$ ,  $PhLD_5$  проводили за допомогою пробіт-аналізу [3; 14; 20].

**Виклад основного матеріалу.** Результати експерименту, отримані у вегетаційному досліді з унесенням металів у ґрунт, дали змогу провести фітотоксикологічну оцінку небезпечності металів в екосистемі через встановлення залежності «доза – ефект».

У таблиці 2 наведено результати впливу металів на зменшення фітомаси. Запропоновано використовувати показник фітолетальної дози як універсальний індекс фітотоксичності, який дає змогу провести порівняльну оцінку токсичності металів для виявлення ступеня їх екологічної небезпечності в екосистемі.

Таблиця 1

Схема вегетаційного дослідів

Контроль (без штучного фону металу)		
Ni <sup>2+</sup> , мг/кг	Zn <sup>2+</sup> , мг/кг	Cd <sup>2+</sup> , мг/кг
70	600	15
210	900	30
350	1200	60
420	1500	90
700	Pb <sup>2+</sup> , мг/кг	150
Co <sup>2+</sup> , мг/кг	150	300
60	300	Cu <sup>2+</sup> , мг/кг
300	450	100
480	900	150
540	1200	200
600	1500	300

Таблиця 2

Вплив рухомих форм металів у ґрунті на зменшення фітомаси тест-культури

Дерново-середньопідзолистий ґрунт						
Метал	D Вміст металу у ґрунті (1 н НСІ витяжка), мг/кг	Вага рослин, г	Вага рослин порівняно з контролем, %	Зменшення біомаси ячменю, %	lg D	Значення пробіт- регресії
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

Продовження таблиці 2

Дерново-середньопідзолистий ґрунт						
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
	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
Чорнозем типовий малогумусний						
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
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

Фітолетальна доза ( $PhLD_{50}$ ) – це концентрація рухомих форм металу у ґрунті, яка призводить до 50% зниження фітомаси рослин [14; 18; 20]. Чим більше значення  $PhLD_{50}$ , тим менша токсичність

полюванту для рослин. За допомогою пробіт-аналізу встановлено залежність розвитку фітомаси від дози металу. Визначено фітолетальні дози ( $PhLD_{50}$ ) для Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cu.

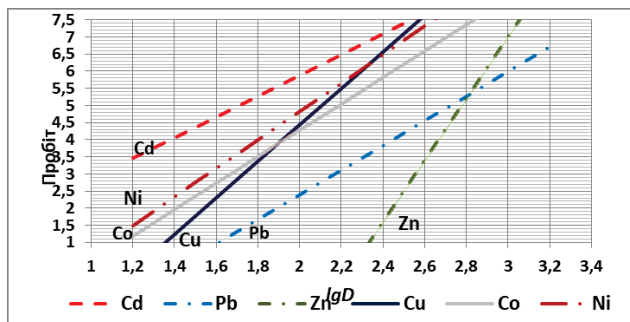


Рис. 1. Залежність між lgD металів та значеннями пробіт-регресії (дерново-середньопідзолистий ґрунт)

Графічну формалізацію залежності між lgD металів та значеннями пробіт-регресії в умовах дерново-середньопідзолистого ґрунту наведено на рисунку 1.

Графічну формалізацію залежності між lgD металів та значеннями пробіт-регресії в умовах чорнозему типовому малогумусному наведено на рисунку 2.

Розрахунок  $PhLD_{50}$  для Cd (дерново-середньопідзолистий ґрунт) має вигляд:

$$y = 3,0274x - 0,1749, \quad (2)$$

За таблицею перетворення відсотка зниження фітомаси тест-культури у значення пробіта (умовні одиниці, які позначають відсоток зниження фітомаси) за 50% зниження фітомаси відповідає значенню пробіта 5. За умови, що у рівнянні (2) у (про-

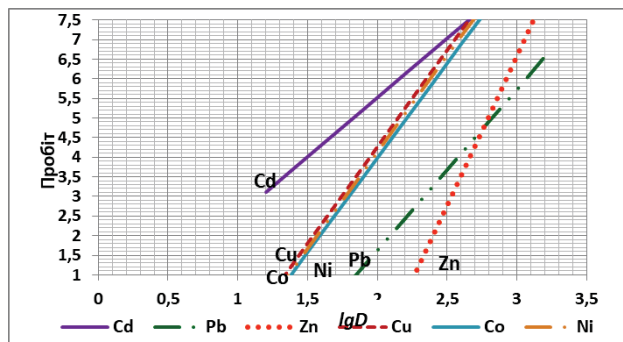


Рис. 2. Залежність між lgD металів та значеннями пробіт-регресії (чорнозем типовий малогумусний)

біт-функція) дорівнює 5,  $x = 1,7$ . Антилогарифм  $(1,7) = 50$ . Отже,  $PhLD_{50}$  для Cd в умовах дерново-середньопідзолистого ґрунту становить 50 мг/кг рухомих форм.

Результати розрахунків  $PhLD_{50}$  і коефіцієнтів детермінації ( $R^2$ ) для кожного досліджуваного металу наведено у таблиці 3. Значення  $PhLD_{50}$  для всіх досліджуваних металів наведено у таблиці 4. За показником  $PhLD_{50}$  досліджувані метали ранжовано у ряд: Cd > Cu > Ni > Co > Pb > Zn.

Таким чином, запропонований підхід дає змогу не лише кількісно оцінити фітотоксичність металів, а й провести порівняльну оцінку їх небезпечності для рослин, що має практичне значення у прогнозуванні наслідків забруднення металів в екосистемі.

Таблиця 3

Розрахунок фітолетальної дози металів ( $PhLD_{50}$ )

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

Таблиця 4

Результати розрахунків  $PhLD_{50}$  для Cd, Pb, Zn, Cu, Co, Ni для різних типів ґрунту

Cd	Pb	Zn	Cu	Co	Ni
Дерново-середньопідзолистий ґрунт (1 н HCl, мг/кг)					
50	537	603	129	155	135
Чорнозем типовий мало гумусний (1 н HCl, мг/кг)					
68	661	616	141	162	150

З метою встановлення екологічного нормативу, який регулював би безпечний вміст металу у ґрунті для рослин було запропоновано алгоритм розрахунку фітогранично допустимої концентрації (ФГДК). *Фітогранично допустима концентрація* металу у ґрунті – це максимальна його концентрація у ґрунті (мг/кг рухомих форм), яка не викликає пригнічення фітомаси рослин і розраховується за формулою (Rand, 1995 із модифікацією) [12]:

$$\text{ФГДК} = \sqrt{C_{\text{контр}} \times PhLD_5}, \quad (3)$$

де  $PhLD_5$  (фітолетальна доза 5%) – концентрація у ґрунті, яка викликає 5% зниження фітомаси рослин,  $C_{\text{контр}}$  – концентрація на контрольному варіанті без додаткового внесення металів.

Оскільки продуктивність екосистеми є ключовим індикаційним показником її стану, зокрема і при забрудненні, мінімальний ефект впливу металів на фітокомпонент визначали за допомогою показника  $PhLD_5$ . Встановлення мінімального фітотоксичного ефекту є дуже важливим, оскільки навіть порівняно невеликі зміни фітопродуктивності призводять часто до незворотних змін у функціонуванні екосистеми (згідно із законом внутрішньо динамічної рівноваги та законом «фазових реакцій») [5; 7; 39]. Мінімальний ефект негативного впливу токсиканта в екосистемі на рівні 5% було розраховано в експерименті за допомогою пробіт-аналізу. Значення  $PhLD_5$  знаходили за допомогою регресійних рівнянь (див. табл. 3).

*Приклад розрахунку ФГДК.* Значення  $PhLD_5$  розраховували аналогічно до обчислення  $PhLD_{50}$ . За таблицею перетворення відсотка зниження фітомаси у значення пробіта за 5%-го зниження фітомаси відповідає значенню пробіта 3,36. Залежність між  $lgD$  та пробітом для Cd (дерново-середньопідзолистий ґрунт) описано рівнянням (2), за умови, що у (пробіт-функція) дорівнює 3,36,  $x = 1,17$ . Антилогарифм

(1,17) = 14,72. Отже, значення  $PhLD_5$  для Cd в умовах дерново-середньопідзолистого ґрунту становить 14,72 мг/кг рухомих форм. Вміст металу на контрольному варіанті у дерново-середньопідзолистому ґрунті становить 0,1 мг/кг рухомих форм кадмію. Таким чином, за рівнянням (3) значення ФГДК для кадмію становить 1,21 мг/кг рухомих форм ґрунту. Аналогічні розрахунки здійснено для інших металів на двох типах ґрунту.

У таблиці 5 наведено значення  $PhLD_5$  і ФГДК для всіх досліджуваних металів, а також вміст рухомих форм металів на контрольному варіанті ( $C_{\text{контр}}$ ). Визначення ФГДК доцільно використовувати для уточнення або розроблення нових нормативів, які регламентують безпечний рівень поллютантів у ґрунті.

Спектр прояву токсичного процесу визначається будовою токсиканту. У працях В.М. Кавецького, Л.І. Бублик показано залежності основних фізико-хімічних властивостей (розчинність, персистентність, леткість тощо) та поведінки пестицидів у навколишньому середовищі від їх полярності; розроблено алгоритм екстракційно-хроматографічного систематичного аналізу різнополярних пестицидів в об'єктах довкілля [31; 32]. В циклі робіт цього напрямку було показано, що стійкість пестицидів у ґрунті, воді, зразках рослин щільно пов'язана із полярністю препаратів [10]. Такої науково-обґрунтованої моделі оцінки поведінки інших токсикантів, у тому числі і важких металів, у довкіллі за їх полярністю немає. 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 [6]. Тому за зміною полярності, яку викликає додавання різних металів до модельних сполук, можна судити про їхню токсичність у екосистемі. Як модельну сполуку обрано дифенілтіокарбазон

Таблиця 5

 **$PhLD_5$ , ФГДК і вміст рухомих форм металів на контрольному варіанті Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Co**

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

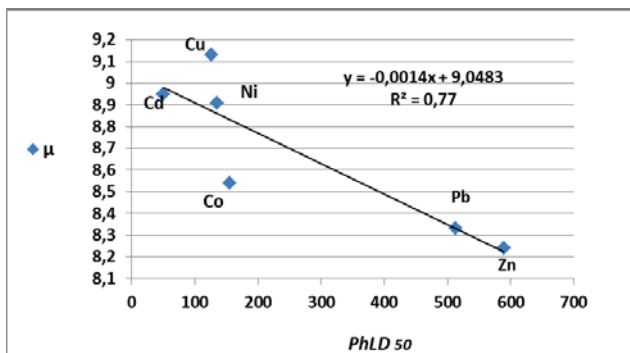


Рис. 3. Залежність між значенням PhLD<sub>50</sub> металів та дипольним моментом дитизонатів металів (μ, Дебай) (дерново-середньопідзолистий ґрунт)

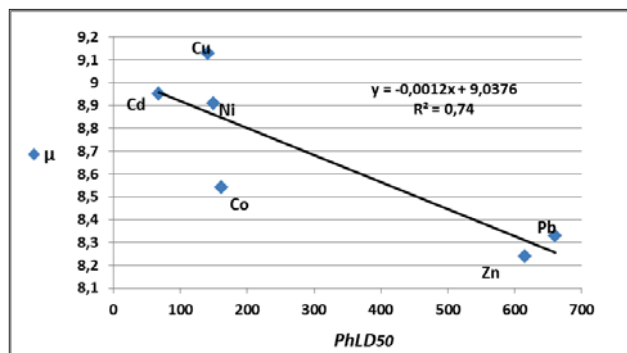


Рис. 4. Залежність між значенням PhLD<sub>50</sub> металів та дипольним моментом дитизонатів металів (μ, Дебай) (чорнозем типовий малогумусний)

(скорочена назва дитизон), оскільки він утворює з основними металами сполуки, дипольні моменти яких визначено за допомогою встановлення залежності величини Rf речовини від діелектричної проникності рухомої фази методом хроматографії у тонкому шарі сорбенту [14; 18; 20; 31; 51]. У нашій роботі проведено спробу встановити зв'язок між фітотоксичністю металів (яку оцінювали а допомогою показника PhLD<sub>50</sub>) та полярністю їх дитизонатів (μ). Залежність «доза – ефект» відображає властивості токсиканту, оскільки кожен метал має свій діапазон токсичних концентрацій щодо певного біооб'єкта. Методика визначення полярності дитизонатів важких металів полягала у встановленні залежності величини Rf речовини від діелектричної проникності рухомої фази методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту [21]. Величина дипольного моменту дитизонату металу розрахована за формулою:

$$\mu = \frac{Rf_2^2 \cdot x \cdot \varepsilon_1 - Rf_1^2 \cdot x \cdot \varepsilon_2}{Rf_2^2 - Rf_1^2}, \quad (4)$$

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

Виявлено зв'язок між фітотоксичністю металів (PhLD<sub>50</sub>) та полярністю їх дитизонатів (μ). За умови зростання дипольного моменту (μ) ряд металів має вигляд: Cu > Cd > Ni > Co > Pb > Zn. Між показником PhLD<sub>50</sub> та дипольним моментом (μ) дитизонатів металів встановлено залежність, графічну формалізацію якої в умовах дерново-середньопідзолистого ґрунту наведено на рисунку 3.

Графічну формалізацію залежності між показником PhLD<sub>50</sub> та дипольним моментом дитизонатів металів в умовах чорнозему типового малогумусного наведено на рисунку 4.

Для опису залежності використовували лінійну формалізацію: y = -0,0012x + 9,0376 (чорнозем), y = -0,0014x + 9,0483 (дерново-середньопідзолистий ґрунт). Величина достовірності лінійної формалізації за коефіцієнтом детермінації (R<sup>2</sup>) становила 0,77 для дерново-середньопідзолистого ґрунту та 0,74 – для чорнозему типового малогумусного.

Величини коефіцієнта детермінації підтверджують існування тісного зв'язку між досліджуваними показниками PhLD<sub>50</sub> та дипольним моментом (μ) дитизонатів Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Властивості ґрунтів значною мірою не вплинули на величину зв'язку між полярністю та показником PhLD<sub>50</sub> (табл. 6).

Таким чином, запропоновано використовувати полярність сполук металів для оцінки їх фітотоксичності.

Здатність рослин до поглинання (або біоаккумуляції) є одним із найважливіших індексів у вивченні токсичності полютантів, оскільки цей показник не лише дає змогу порівнювати токсичність полютантів, особливо металів, які завжди наявні в рослині та ґрунті, та можуть водночас бути як токсикантами, так і мікроелементами (ультрамикроелементами), але й дати прогноз транслокації, біоаккумуляції полютантів і реакції рослинного організму на їх дію.

Таблиця 6

Дипольні моменти (μ, Дебай) та значення PhLD<sub>50</sub> металів

Дитизонат металу	μ, Дебай	PhLD <sub>50</sub> металу, мг/кг (1 н HCl у ґрунті)	
		Дерново-середньопідзолистий	Чорнозем типовий малогумусний
Zn(H Dz) <sub>2</sub>	8,24	603	616
Pb(H Dz) <sub>2</sub>	8,33	537	661
Co(H Dz) <sub>2</sub>	8,54	155	162
Ni(H Dz) <sub>2</sub>	8,91	135	150
Cd(H Dz) <sub>2</sub>	8,95	50	68
Cu(H Dz) <sub>2</sub>	9,1	129	141

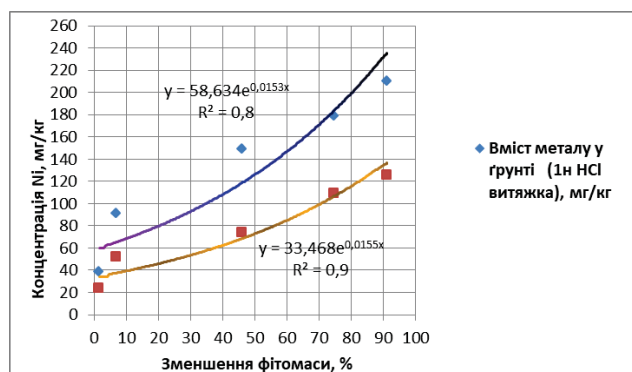


Рис. 5. Залежність фітомаси від концентрації Ni (дерново-середньопідзолистий ґрунт)

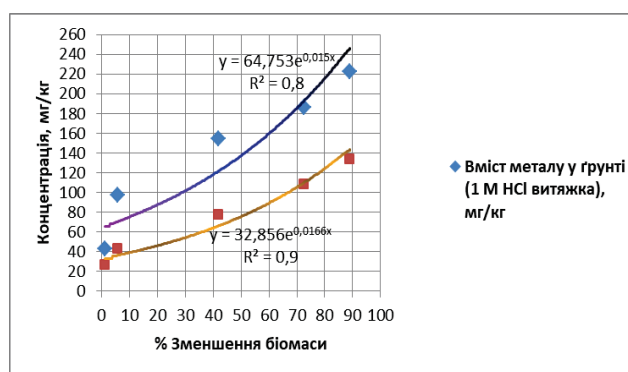


Рис. 6. Залежність фітомаси від концентрації Ni (чорнозем типовий малогумусний)

Критерій біоаккумуляції є одним із ключових для фітотоксикологічної оцінки небезпечності металів [22; 29; 43; 50]. Розраховано коефіцієнти біоаккумуляції у діапазоні токсичних концентрацій металів у ґрунті.

За критерієм Фішера ( $F$ ) встановлено, що коефіцієнти біоаккумуляції кадмію були достовірно більшими за показники серед усіх досліджуваних металів ( $F_{\text{експ.}} > F_{\text{теор.}}$ ). Найменші коефіцієнти біоаккумуляції за фітотоксичних концентрацій характерні для свинцю та кобальту, найбільші – для кадмію та міді.

Графічну формалізацію залежності зниження фітомаси від вмісту нікелю у дерново-середньопідзолистому ґрунті та рослині наведено на рисунку 5.

Графічну формалізацію залежності зниження фітомаси від вмісту нікелю у чорноземі типовому малогумусному та рослині наведено на рисунку 6.

Коефіцієнти біоаккумуляції металів наведено на рисунку 7.

Виявлено несуттєву варіацію значень коефіцієнтів біоаккумуляції кожного металу у фітотоксичному діапазоні концентрацій ( $V < 30\%$ ), що свідчить про

Таблиця 7

Коефіцієнт кореляції ( $r$ ) між  $PhLD_{50}$ ,  $C_{\text{контр}}$ , ФГДК,  $PhLD_{50}$ ,  $\mu$ ,  $Kb_{50}$ ,  $Kb_{10}$  для Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Co

$r$	Дерново-середньопідзолистий ґрунт	Чорнозем типовий малогумусний
$PhLD_{50} - C_{\text{контр}}$	0,66	0,53
$PhLD_{50} - \text{ФГДК}$	0,92	0,79
$PhLD_{50} - PhLD_{50}$	0,92	0,95
$\text{ФГДК} - PhLD_{50}$	0,73	0,57
$C_{\text{контр}} - \text{ФГДК}$	0,89	0,93
$PhLD_{50} - \mu$	-0,88	-0,87
$\text{ФГДК} - \mu$	-0,67	-0,60
$PhLD_{50} - \mu$	-0,80	-0,86
$C_{\text{контр}} - \mu$	-0,46	-0,33
$Kb_{50} - PhLD_{50}$	-0,79	-0,78
$Kb_{50} - PhLD_{50}$	-0,62	-0,7
$Kb_{50} - \mu$	0,9	0,9
$Kb_{10} - PhLD_{50}$	-0,62	-0,62
$Kb_{10} - \mu$	0,89	0,88
$Kb_{10} - PhLD_{50}$	-0,62	-0,62

Таблиця 8

Фітотоксикологічна класифікація небезпечності металів

Показник	Клас небезпечності			
	I високонебезпечні	II небезпечні	III помірно небезпечні	IV малонебезпечні
$PhLD_{50}$ , мг/кг	< 126	127–279	278–432	> 433
ФГДК, мг/кг	< 6	7–17	18–28	> 29
$PhLD_{50}$ , мг/кг	< 61	62–156	157–251	> 252
$\mu$ (Дебай)	> 8,79	8,57–8,78	8,35–8,56	< 8,34
$Kb_{50}$	> 0,475	0,474–0,355	0,354–0,235	< 0,234
$Kb_{10}$	> 0,413	0,293–0,412	0,173–0,292	< 0,172

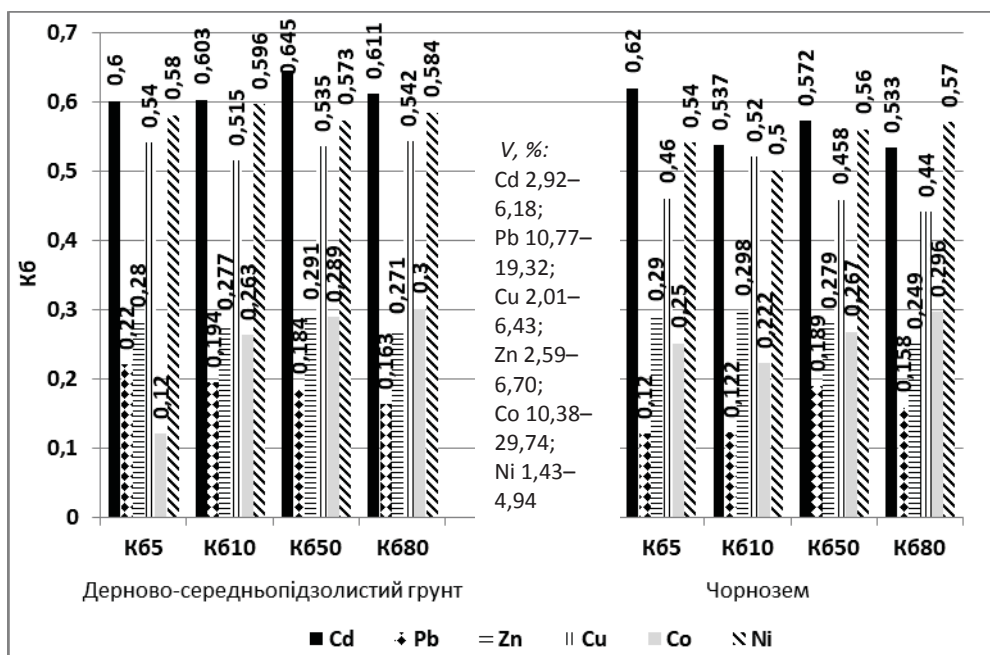


Рис. 7. Коефіцієнти біоаккумуляції металів:  $Kb_5$ ,  $Kb_{10}$ ,  $Kb_{50}$ ,  $Kb_{80}$

незначну мінливість інтенсивності поглинання рослинами Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Co за умови їх забруднення ґрунту.

Розроблено засади фітотоксикологічної класифікації небезпечності металів на основі таких показників, як  $PhLD_5$ , ФГДК,  $PhLD_{50}$ ,  $\mu$ ,  $Kb_{10}$ ,  $Kb_{50}$ . Кореляційний аналіз довів, що найсильнішим був зв'язок між показниками:  $PhLD_5$  – ФГДК,  $PhLD_5$  –  $PhLD_{50}$ ,  $C_{контр}$  – ФГДК,  $PhLD_5$  –  $\mu$ ,  $PhLD_{50}$  –  $\mu$ ,  $Kb_{10}$  –  $PhLD_5$ ,  $Kb_{50}$  –  $PhLD_{50}$ . Сильний зв'язок ( $r > 0,6-0,88$ ) мали майже всі показники з  $\mu$ , що свідчить про взаємозалежність токсичності і фізико-хімічних властивостей полутантів. Між показником  $\mu$  та  $Kb_{10}$  і  $Kb_{50}$  коефіцієнт кореляції був на рівні 0,89–0,9, що доводить наявність сильного зв'язку між біоаккумуляцією металів та полярністю (табл. 7).

Для кожного показника ( $PhLD_5$ , ФГДК,  $PhLD_{50}$ ,  $\mu$ ,  $Kb_{10}$ ,  $Kb_{50}$ ) визначено число класів за формулою Стерджесса [20; 30]:

$$k = 1 + 3,321 \lg(n), \quad (4)$$

де  $n$  – об'єм виборки (кількість варіантів у виборці).

Розраховано діапазони показників, які використано для фітотоксикологічної класифікації небезпечності металів (табл. 8).

Встановлено, що до I фітотоксикологічного класу небезпечності належать Cd, Co, Ni, до II – Zn, до III – Pb. Виявлено, що кадмій, кобальт і нікель є високонебезпечними для рослин за фітотоксикологічною класифікацією, а за гігієнічними критеріями належать до другого класу небезпечності. Натомість свинець, який вважається за гігієнічною класифікацією належним до другого класу небезпечності, є малонебезпечним для рослин (табл. 9).

Запровадження фітотоксикологічної класифікації металів дало змогу розробити алгоритм фітотоксикологічної оцінки металів (рис. 8).

Фітотоксикологічна класифікація небезпечності металів дає змогу виявляти їх негативний вплив на фітокомпонент та прогнозувати їхню транслокацію, біоаккумуляцію в умовах забруднення екосистеми. Врахування гігієнічних та екологічних підходів у нормуванні полутантів зумовлює проведення всебічної оцінки їх безпеки в екосистемі, що дає змогу об'єктивно оцінити

Таблиця 9

Фітотоксикологічний клас небезпечності металів

Метал	Показник							Фітотоксикологічний клас небезпеки	Гігієнічний клас небезпечності
	$PhLD_{50}$	ФГДК	$PhLD_5$	$\mu$	$Kb_{50}$	$Kb_{10}$	$\bar{x}$		
Cd	1	1	1	1	1	1	1	I	II
Zn	4	4	4	4	3	2; 3	3	III	III
Pb	4	2	3; 4	4	4	3; 4	3,5	IV	II
Cu	2	2	2	1	1	1	1,5	II	II
Co	2	2	1; 2	3	3	3	1,3	I	II
Ni	2	2	1; 2	1	1	1	1,1	I	II





Рис. 8. Блок-схема алгоритму визначення фітотоксикологічного класу та оцінки небезпечності металів

наслідки забруднення та впроваджувати заходи зі зменшення негативного впливу токсикантів на довкілля.

**Головні висновки.** Розширено методологію оцінки небезпечності металів в екосистемі завдяки розробленню алгоритму показника фітолетальної дози ( $PhLD_{50}$ ), який є універсальним достовірним індексом фітотоксичності металів та дає змогу провести порівняльну оцінку токсичності цих поллютантів. Фітолетальна доза становить: Cd – 50; Cu – 129; Co – 155; Zn – 603; Ni – 135; Pb – 537 мг/кг для дерново-середньопідзолистого ґрунту та Cd – 68; Cu – 141; Co – 162; Zn – 616; Ni – 150; Pb – 661 мг/кг для чорнозему типового малогумусного, що дає змогу визначити екологічну безпеку поллютантів в екосистемі. Встановлено порядок металів за фітолетальною дозою: Cd > Cu > Ni > Co > Pb > Zn.

Розроблено науковий підхід екологічного нормування, який є основою для регулювання безпечного рівня металів у ґрунті щодо фітокомпонента екосистеми за допомогою фітогранично допустимі концентрації (мг/кг) для: Cd – 1,21; Cu – 7,60; Co – 9,77; Zn – 30,77; Ni – 7,40; Pb – 7,48 у дерново-середньопідзолистому ґрунті та Cd – 1,46; Cu – 13,10; Co – 13,61; Zn – 44,90; Ni – 12,69; Pb – 9,20 у чорноземі типовому малогумусному. За показником фітогранично допустимі концен-

трації встановлено таку послідовність металів: Cd > Ni ≥ Pb ≥ Cu > Co > Zn.

3. Встановлено, що полярність сполук металів дає змогу прогнозувати їх небезпечність, зокрема фітотоксичність, в екосистемі. Полярність ( $\mu$ ) та фітотоксичність металів мають тісну залежність між собою ( $R^2 = 0,74-0,77$ ).

4. Доведено, що в умовах забруднення екосистеми найбільш інтенсивною біоаккумуляцією характеризуються Cd, Cu, Ni, помірно – Zn, Co, найменшою – Pb, що дає змогу прогнозувати рухомість металів у системі «ґрунт – рослина». Найвищі коефіцієнти біоаккумуляції зафіксовано для Cd (0,533–0,645). За інтенсивністю біоаккумуляції металів побудовано ряд: Cd > Ni > Cu > Zn > Co > Pb.

5. Розроблено фітотоксикологічну класифікацію небезпечності металів, яка включає такі показники: ФГДК,  $PhLD_{5,50}$ ,  $\mu$ ,  $Kb_{50}$ ,  $Kb_{10}$ . Згідно з фітотоксикологічною класифікацією, Cd, Co і Ni є високонебезпечними, а за гігієнічними критеріями вони належать до II класу небезпечності. Натомість Pb, який належить за гігієнічною класифікацією до II класу небезпечності, є малонебезпечним для рослин. Урахування гігієнічних та екологічних підходів у нормуванні поллютантів зумовлює проведення всебічної оцінки їх небезпеки в екосистемі, що дає змогу об'єктивно оцінити наслідки забруднення та впровадити науково обґрунтовані заходи для зменшення негативного впливу токсикантів на довкілля.

## Література

1. A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation / Bieby Voijant Tangahu, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Hassan Basri [et al.]. *International Journal of Chemical Engineering*. 2011. Volume 2011. 31 p. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/939161> (дата звернення 10.12.2017).
2. Alloway B.J. *Heavy metals in soils. Trace elements and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third edition. UK, Springer, 2010. 235 p.
3. Bliss C.I. The method of probits. *Science*. 1934. Vol. 79 (2037). P. 38–39.
4. Bradl H. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Neubrucke, Germany. Academic Press. Vol. 6. 2005. 282 p.
5. Environment Canada. *Guidance document on statistical methods for Environmental Toxicity Tests*. Vol. 113 P. 2005. URL: [http://publications.gc.ca/collections/collection\\_2012/ec/En49-7-1-46-eng.pdf](http://publications.gc.ca/collections/collection_2012/ec/En49-7-1-46-eng.pdf) (дата звернення 01.11.2017).
6. Exner O. *Dipole moments in organic chemistry*. USA: Stuttg., 1975. 156 p.
7. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, fourth revised version, UN. NY and Geneva, 2011. 568 p.
8. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journ. of Trace Elements in Med. and Biol.* 2005. Vol. 19. P. 125–140.
9. Kabata-Pendias Alina, Mukherjee Arun B. *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2007. 550 p.
10. Kavetsky V.M., Ryzhenko N.O. (2008) Physical and Chemical Criteria for Pesticides Determination and Risk Assessment in Ecosystem. *Polish Journal of Chemistry*. 2008. N 82. P. 361–369.
11. Lewis R.A. *Lewis' Dictionary of Toxicology*. 1998. USA: CRC Press, 1136 p.
12. Rand G. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. 1994. Boca Ration: CRC Press, 943 p.
13. Rombke J., Moltmann J.F. *Applied Ecotoxicology*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1996. 234 p.
14. Ryzhenko N.O., Kavetsky V.M. (2017) Probit analysis for Cd, Pb, Cu, Zn phytotoxicity assessment. *Biotechnologia Acta*. 2017. Vol. 10, N 2. P. 67–74.
15. Ryzhenko N.O., Kavetsky V.M., Kavetsky S. (2015) Heavy metals (Cd, Pb, Zn, and Cu) uptake by spring barley in polluted soils. *Polish journal of soil science*. 2015. Vol. XLVIII, N 1. P. 111–129.
16. Ryzhenko N.O., Kavetsky V.M. (2013) The Kinetic of the Migration of Lead, Cadmium, Cooper, Zinc in the Conditions of Turf-podzol sandy loam and Chernozem Soil. *Polish Journal of Soil Science*. 2013. Vol. XLVI, N 2. P. 125–129.
17. Ryzhenko N.O., Timoshenko M.M. Heavy metals phytotoxicity assessment. *Проблеми екологічної безпеки: Зб. тез доп. XIV Міжнар. наук.-техн. конф. (Кременчук, 12–14 жовт. 2016 р.)*. Кременчук, 2016. С. 125.
18. Ryzhenko N.O., Kavetsky S.V., Kavetsky V.M. Cd, Zn, Cu, Pb, Co, Ni Phytotoxicity Assessment as Function of Its Substance Polarity Shift. *International Journal of Bioorganic Chemistry*. 2017. Vol. 2. P. 163–173. URL: <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ijbc> (дата звернення 20.06.2017).
19. Ryzhenko N., Kavetsky S., Kavetsky V. (2017) Cd, Zn, Cu, Pb, Co, Ni Phytotoxicity Assessment. *Polish Journal of Soil Science*. 2017. Vol. L/2. P. 197–215.
20. Sturges H. The choice of a class-interval. *J. Amer. Statist. Assoc.* 1926. Vol. 21. № 153. P. 65–66.
21. 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. 13 с.
22. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб: ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.
23. Бездрабко Е.Н., Козьякова Н.А., Кавецкий В.Н. Аналитический контроль поллютантов и оценка качества окружающей среды. Тез. докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» с международным участием (Санкт-Петербург, 6–10 октября 2003 г.). Санкт-Петербург, 2003. С. 42.
24. Визначення Hg, Zn, Co, Cd, Cu, Ni в ґрунті, рослинах, у воді методом тонкошарової хроматографії. метод вказ. / В.М. Кавецький, Н.А. Макаренко, А.М. Лішук [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.
25. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
26. Кавецкий В.Н., Багацкая Е.Н., Рьженко Н.А. Система экотоксикологических исследований окружающей среды – основа обеспечения внутреннего динамического равновесия экосистем. *Современные проблемы токсикологии*. 2006. № 2. С. 59–65.
27. Кавецький В.М., Козьякова Н.О., Бездрабко О.М., Матусевич Г.Д., Мудрий І.В. Визначення важких металів методом тонкошарової хроматографії та моніторинг Голосіївської лісопаркової зони м. Києва. *Праці 3-го західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії (Львів, 25–28 трав. 2003 р.)*. Львів, 2003. С. 216–218.
28. Кавецький В.М., Козьякова Н.О., Бездрабко О.М. Методологія екотоксикологічної оцінки поллютатів та гігієнічні критерії безпеки застосування агрохімікатів. *Актуальні проблеми токсикології гігієни та аналітичної хімії пестицидів та агрохімікатів: тези наук.-практ. конф. (Київ, 16–17 жовт. 2003 р.)*. К., 2003. С. 513–514.
29. Кавецький В.М., Риженко Н.О., Юрченко Т.В., Бердніков О.М. Екотоксикологічна оцінка небезпечності поллютатів в системі «ґрунт–рослина» за кінетичними показниками. *Сучасні проблеми біології, екології та хімії: Зб. матеріалів Міжнар. конф. (Запоріжжя, 1 квіт. 2007 р.)*. Запоріжжя, 2007. С. 341–343.
30. Ивантер Э.В., Коросов А.В. *Элементарная биометрия*. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2010. 104 с.
31. Кавецький В.М., Риженко Н.О., Юрченко Т.В., Кавецький С.В. Екотоксична оцінка важких металів (Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Zn) у системі «ґрунт –рослина» за полярністю їх дитизонатів. *Наукові записки НАУКМА. Біологія та екологія*. 2012. Т. 132. С. 63–67.
32. Кавецький В.М., Крук Л.С., Бублик Л.І. Екотоксична властивість пестицидів як функція фізико-хімічної будови їх молекул. *Агроєкологія і біотехнологія*. 1999. № 2. С. 85–91.

33. Кавецький В.М., Козьякова Н.О. (Риженко Н.О.), Бездрабко О.М. Стратегія стійкого розвитку чи концепція чи концепція внутрішньої динамічної рівноваги (теорія та практика екологічної безпеки). *Современные проблемы токсикологии*. 2003. № 4. С. 24–27.
34. Козьякова Н.О. Фітотоксикологічна оцінка впливу Cd, Pb, Zn, Cu у системі «грунт – рослина». Актуальні проблеми токсикології гігієни та аналітичної хімії пестицидів та агрохімікатів: тези наук.-практ. Конф. (Київ, 16–17 жовт. 2003 р.). К., 2003. С. 517–519.
35. Куценко С.А., Бутомо Н.В., Гребенюк А.Н. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита. СПб: Фолиант, 2004. 528 с.
36. Методичні рекомендації з проведення державних випробувань та державної реєстрації добрив: метод. реком. / О.І. Бондар, В.Н. Кавецький, Н.О. Риженко. К., 2008. 55 с.
37. Проведення державних випробувань добрив (токсиколого-гігієнічні дослідження та вивчення біологічної ефективності застосування): метод. вказ. / В.М. Кавецький, О.М. Бердніков, І.В. Гринник, І.В. Мудрий, Н.О. Риженко, О.М. Багацька, І.В. Лепьошкін, С.В. Кавецький, Т.В. Юрченко, Т.С. Кішак, Чернігів, 2006. 60 с.
38. Расчетные методы оценки опасности и гигиенического нормирования вредных веществ в разных средах / Смирнов В.Г., Маймулов В.Г., Нечипоренко С.В. СПб.: Фолиант, 2002. 130 с.
39. Реймерс Н.Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы). М.: Рос. молодая, 1994. 367 с.
40. Риженко Н.О. Нормування фітотоксичності металів у агроекосистемі. *Агроекологічний журнал*. 2017. № 4. С. 14–21.
41. Риженко Н.О. Принципи фітотоксикологічного нормування металів. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2017. Вип. 4 (105). С. 96–102.
42. Риженко Н.О., Кавецький В.М. Оцінка фітотоксичності Cd, Cu, Zn, Pb за умов моно- та мультиметалічного забруднення ґрунту. *Современные проблемы токсикологии*. 2007. № 3. С. 22–24.
43. Риженко Н.О. Біоаккумуляція Pb, Cd, Zn, Cu при імпаکتному забрудненні – екотоксикологічний критерій якості довкілля. *Екологічні науки*. 2012. № 1. С. 46–55.
44. Риженко Н.О. Фітотоксикологія: виникнення і методологія. *Агроекологічний журнал*. 2009. С. 281–283 (Спеціальний випуск).
45. Риженко Н.О. Фітотоксикологія: виникнення та парадигми. Сучасні проблеми біології, екології та хімії: зб. матеріалів Міжнар. конф. (Запоріжжя, 1 квіт. 2007 р.). Запоріжжя, 2007. С. 356–359.
46. Риженко Н.О. Фітотоксикологія: виникнення, методологія, основи. *Вісник Державного агроекологічного університету*. 2006. Вип. 2 (17). С. 60–68.
47. Риженко Н.О. Фітотоксикологія: виникнення, основи та місце у соціо-екологічній системі наук. *Науковий вісник НАУ*. 2006. Вип. 100. С. 292–299.
48. Риженко Н.О. Фітотоксикологічний підхід дослідження функціонування екосистеми. *Науковий вісник НАУ*. 2005. Вип. 86. С. 251–256.
49. Риженко Н.О., Кавецький В.М. Балансова оцінка імпаکتного забруднення кадмієм екосистеми та екотоксикологічні критерії якості довкілля. *Современные проблемы токсикологии*. 2005. № 1. С. 36–41.
50. Риженко Н.О., Кавецький В.М. Критерій біоаккумуляції токсичних елементів в рослинницькій продукції як гігієнічний показник її якості. *Проблеми харчування*. 2004. Вип. 3(4). С. 34–41.
51. Риженко Н.О., Кавецький В.М. Оцінювання фітотоксичності Cd, Zn, Cu, Pb, Co, Ni за полярністю їх дитизонатів та показником LD50. *Агроекологічний журнал*. 2015. № 3. С. 52–60.
52. Риженко Н.О., Кавецький В.М. Екотоксикологічна оцінка фітотоксичності Cd, Cu, Zn, Pb за умов моно- та мультиметалічного забруднення ґрунту. *Наукові записки НАУКМА. Біологія та екологія*. 2009. Т. 93. С. 77–81.