

Remediation potential of forest-forming species in the reclamation planting

V.M. Zverkovskyi¹, S.A. Sytnyk², V.M. Lovynska², M.M. Kharytonov², S.Yu. Mykolenko²

¹Oles Honchar Dnipro National University

Gagarina Str., 72, 49600 Dnipro, Ukraine

E-mail: zverkovsky@yahoo.com

²Dnipropetrovsk State Agrarian and Economic University

S. Efremova Str., 25, 49600 Dnipro, Ukraine

E-mail: myrt74@mail.ru, glub@ukr.net, nick-nick@mail.ru, svetfotini@mail.ru

Submitted: 08.04.2017. Accepted: 06.06.2017

The aim of the research was to study the features of the accumulation of heavy metals elements group by assimilation apparatus of coniferous and deciduous woody plants. We registered low bioaccumulative coefficients of Black locust regards chromium, antimony, and tin. We also determined that the Robinia leaves could accumulate Sb and Sn while in small concentrations and the Crimean pine needles could accumulate Sb and As in the lowest concentration. The Mangan fraction that translocated to the was high for both tree species and more higher concentration was fixed in the Crimean pine. The average content of Lead was 209.11 kg·ha⁻¹ for Crimean pine in all age groups, while for the Black locust is was only 15.52 kg·ha⁻¹ that was by 13.5 times less. We determined large concentrations of Zinc in the *Robinia* leaves that was gradually decreasing with tree age. We revealed small contamination of Zinc in the Crimean pine with peak values of accumulation in the second age group of this species. We did not fix the definite trend of redistribution and accumulation of copper towards the tree species and age. For the Black locust the minimum content in green mass was determined for Cr and Sn. In general, the leaves fraction of the aboveground phytomass per unit area is able to accumulate the inorganic contaminants, which is ranged from 1.46 to 2134.35 kg·ha⁻¹ for the Crimean pine and from 4.42 to 441.08 for the Black locust.

Key words: Black locust; Crimean pine; technozems; coefficient of biological accumulation; Northern Steppe; Ukraine

Ремедіаційний потенціал лісоутворювальних порід у рекультиваційних насадженнях

В.М. Зверковський¹, С.А. Ситник², В.М. Ловинська², М.М. Харитонов², С.Ю. Миколенко²

¹Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара

Вул. Гагаріна 72, м. Дніпро 49600, Україна

E-mail: zverkovsky@yahoo.com

²Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет

Вул. С. Єфремова 25, м. Дніпро 49600, Україна,

E-mail: myrt74@mail.ru, glub@ukr.net, nick-nick@mail.ru, svetfotini@mail.ru

Досліджено специфіку акумулятивних властивостей групи неорганічних контамінантів листям та хвоєю лісотвірних порід Дніпропетровської області. Відбір досліджуваного матеріалу проведено у рослин, зростаючих на техноземі шахти «Павлоградська» м. Павлоград. Виявлено відповідність нормам гранично допустимих концентрацій (ГДК) одного з дев'яти досліджуваних елементів – Мангану. З'ясовано, що показники вмісту у техноземі інших елементів групи важких металів перевищують значення ГДК у 1,27 (Pb) – 15,7 (Cr) разів. За коефіцієнтом біологічної акумуляції встановлено, що до елементів сильного накопичення відноситься Манган та Плюмбум, усі інші – до елементів слабкого накопичення. Визначено, що при зростанні рослин на шахтній породі кількісний вміст елементів групи важких металів на розраховану

одиницю площі має діапазон варіювання від 1,46 до 2134,35 кг·га⁻¹ для сосни звичайної та 4,42–441,08 – для робінії несправжньоакації. Виявлено аномально високі концентрації Мангану та Плюмбуму у хвої сосни, що перевищують вміст зазначених металів у ґрунті в 3,1 та 1,7 разів. В листі робінії знайдено більш високі концентрації Цинку, Нікелю, Миш'яку та Стибію, порівняно зі хвоею сосни. Акумуляція зазначених елементів зменшується обернено пропорційно до зростання віку досліджуваної листяної породи, зменшуючись із його наростанням. Нами не зафіксовано чіткої тенденції перерозподілу та наступного акумулювання такого металу, як Купрум залежно від виду та віку рослин.

Ключові слова: *Robinia pseudoacacia* L.; *Pinus pallasiana* L.; техноземи; важкі метали; коефіцієнт біологічної акумуляції; степ; Україна

Вступ

Бурхливий розвиток промисловості у всіх країнах світу з локальними забрудненнями в результаті викидів промислових підприємств в останні десятиріччя зумовлюють значні перевищення гранично допустимих санітарних норм (Jagur, 2003). Масштабні роботи, пов'язані із видобутком вугілля, призводять до істотної ерозії і забруднення величезних територій (Kuznetsova et al., 2010; Alekseenko et al., 2017). Техногенний вплив призводить до глобальних порушень екологічних систем, у зв'язку з чим важливим завданням є прогноз зміни екологічних систем під впливом антропогенних факторів (Alexander, 2000; Risto et al., 2005; Shahid et al., 2014).

В процесі розробки корисних копалин, зокрема, в умовах функціонування шахт, здійснюються значні порушення і забруднення земельного фонду, особливо земель сільськогосподарського призначення, виведення значних площ з користування (Allen et al., 1995; Kaar, 2002). В результаті відбувається формування поліелементних техногенних аномалій, які здатні охоплювати всі компоненти біосфери. Деревна рослинність, яка зростає в таких умовах, насамперед виконує функції механічного бар'єру під час аерогенної міграції металів із залученням елементів в процес малого біологічного кругообігу речовин (Chodak and Niklińska, 2010; Khokhotva, 2010; Marmiroli et al., 2011; Fernández et al., 2017). ґрунт та рослинні об'єкти являються учасниками усіх процесів трансформації і міграції речовин, які відбуваються в біосфері і пов'язані із функціонуванням екосистем, а також обміном речовин в живих організмах (Hüttel, 1998; Prasad and Hagemeyer, 1999; Hüttel and Weber, 2001; Marko-Worłowska et al., 2011; Thapa et al., 2012). Важкі метали, які надходять із різних джерел, акумулюються в ґрунті, і наступний їх перерозподіл залежить від хімічної природи елементів, а також специфічних властивостей ґрунтів та рослин (Kabata-Pendias, 2011). В сучасних умовах інтенсифікації антропогенного пресу, з постійним «збагаченням» місць існування рослин сполуками групи важких металів, екологічний фактор часто заважає реалізації генетичної програми поглинання хімічних елементів рослинами (Saarelaa et al., 2005; Verbruggen et al., 2009; Appenroth, 2010; Chudzińska et al., 2016).

Багато авторів вважають, що стан асиміляційного апарату деревних рослин можна використовувати в якості об'єкта моніторингу довкілля, що пов'язано з оцінкою їх середовищестабілізуючої ролі на шляху поширення забруднювачів у навколишнє середовище (Dmuchowski and Bytnerowicz, 1995; Pöykiö et al., 2010; Kabata-Pendias, 2011; Pietrzykowski and Socha, 2011; Pietrzykowski, 2014).

Метою роботи стали дослідження особливостей акумуляції елементів групи важких металів асиміляційними апаратами хвойних та листяних деревних рослин, що зростають в умовах техноземів шахти «Павлоградська» Дніпропетровської області.

Матеріал і методи

Пробні площі для виконання досліджень були закладені на ділянці лісової рекультивації шахти «Павлоградська» м. Павлоград Дніпропетровської області. Зразки рослинного матеріалу відбирали тільки із живих рослин, без ознак пошкоджень та хвороб, що зростали на вуглевмісній шахтній породі (техноземі). Об'єктом дослідження слугували фракції листя та хвої дерев робінії несправжньоакації (*Robinia pseudoacacia* L.) та сосни кримської (*Pinus pallasiana* L.). Визначення концентрацій хімічних речовин у техноземі і рослинному матеріалі здійснювали методом плазмово-оптичної емісійної спектроскопії (ICP-OES) на спектрометрі Technologiast 5100 (Agilent) із індуктивно зв'язаною плазмою. Досліджували вміст неорганічних контамінантів: *Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Cr, Sb, Sn, Mn*, серед яких *Ni, Mn, Co, Cu* – це так звані перехідні метали, сполуки яких мають значну біологічну активність.

Для оцінювання процесу надходження і накопичення важких металів у листі (хвої) досліджуваних деревних видів використовували коефіцієнт біологічної акумуляції, як відношення середнього вмісту важких металів у листі (хвої) до їх середнього вмісту у субстраті вирощування (техноземі):

$$K_{бак} = C_{л} / C_{суб}$$

де: $K_{бак}$ – коефіцієнт біологічної акумуляції; $C_{л}$ – вміст металу в листі (хвої) рослини, мг/г; $C_{суб}$ – вміст металу у техноземі, мг/г.

Для розрахунку валового вмісту елементів групи важких металів у фітомасі листя (хвої) деревних порід на першому етапі досліджень була визначені середні їх значення в абсолютно сухому стані у розрізі вікових груп з використанням

методики (Lakyda, 2003). При визначенні асиміляційної складової надземної фітомаси були проаналізовані 45 модельних дерев для кожної досліджуваної породи та заміряні біометричні параметри 250 модельних дерев на тимчасових пробних площах державних підприємств Дніпропетровського управління лісового та мисливського господарства. Для встановлення залежності фітомаси фракції листя (хвої) робінії та сосни від основних таксаційних показників дерев здійснено пошук адекватних моделей за допомогою програмного забезпечення *Statistica 10*.

Результати дослідження та обговорення

На першому етапі дослідження було визначено вміст хімічних речовин у субстраті вирощування деревних рослин та встановлена їх відповідність до державних екологічних та санітарно-гігієнічних нормативів (Табл. 1).

Таблиця 1. Валовий вміст неорганічних контамінантів у техноземі ділянки лісової рекультивації

Показник	Хімічні речовини								
	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Sn</i>
Концентрація, мг/кг	25,8 ± 2,70	40,5 ± 1,44	56,5 ± 1,57	40,6 ± 4,58	93,9 ± 2,21	43,1 ± 2,53	27,5 ± 0,19	164,5 ± 1,25	40,5 ± 1,40
ГДК*, мг/кг	2,0	4,5	23,0	32,0	6,0	4,0	3,0	1500,0	
(з урахуванням кларку)	в/к****	в/к	р/ф****	в/к	р/ф	р/ф	р/ф	в/к	н/н***
ОДК**, мг/кг	5,0	н/н	110,0	65,0	н/н	40,0	66,0	н/н	н/н

* – значення гранично допустимих концентрацій хімічних речовин у ґрунті за показниками шкідливості; ** – значення орієнтовних концентрацій валового вмісту хімічних речовин у ґрунті різного характеру землекористування; н/н*** – хімічна речовина не нормується; р/ф**** – рухлива форма хімічної речовини; в/к***** – валова кількість хімічної речовини.

Для розуміння відповідності отриманих значень концентрації хімічних речовин у техноземі було здійснено їх порівняння із вимогами державного нормування, зазначених у Гігієнічних нормативах 2.1.7.2511-09 «Орієнтовно допустимі концентрації хімічних речовин у ґрунті» (ОДК) та гранично допустимих концентрацій хімічних речовин у ґрунті за показниками шкідливості згідно норм ДСанПіН № 2.2.7.029-99. Вимоги ОДК розповсюджуються на ґрунти населених пунктів, сільськогосподарських угідь, зон санітарної охорони джерел водопостачання та територій окремих підприємств. Значення ОДК для хімічних речовин природного походження обґрунтовані для трьох асоціацій ґрунтів: 1) піщаних та супіщаних; 2) суглинистих та глинистих з $pH \leq 5,5$; 3) суглинистих та глинистих з $pH > 5,5$.

Результати аналізу фактичних концентрацій хімічних речовин у техноземах, які мають pH 4,8, по відношенню до значень ОДК виявили перевищення тільки для одного металу Арсеніуму (5,2 рази). Порівняльний аналіз щодо відповідності нормам ГДК продемонстрував відсутність перевищення лише однієї з дев'яти досліджуваних речовин – Мангану. Показники вмісту інших досліджуваних неорганічних контамінантів (НК) у техноземі в різному ступені перевищували значення ГДК хімічних речовин у ґрунті в: Pb – 1,3; Zn – 2,5; Sb – 9,0; Cu – 9,2; Ni – 10,8; As – 12,9; Cr – 15,7; Sn – 20,3 разів.

Оскільки у ґрунтах метали присутні в двох фазах – твердій та у ґрунтового розчині, то їх форма існування, трансформація, і головне, доступність для рослин визначаються реакцією середовища, хімічним складом ґрунтового розчину та вмістом органічних речовин (Wuana and Okieimen, 2011).

Фітотоксичність речовин залежить від їх хімічних властивостей, здатності до комплексоутворення та насамперед від їх концентрації. У більшості випадків за ступенем токсичності метали розташовуються у наступній послідовності: $Cu > Ni > Cd > Zn > Pb > Hg > Fe > Mo > Mn$. Для даного ряду можливі зміни, обумовлені генетичними фізіолого-біохімічними особливостями рослин та умовами їх вирощування.

Комплекс едафічних чинників визначає трансформацію та напрям міграції хімічних речовин у органи і тканини рослин. Досліджувані неорганічні контамінанти на кислих субстратах, яким є досліджуваний технозем (pH 4,6–4,8) мають такі ступені рухливості: слабкорухливі – *Ni*, *Cr*, *Pb*, *As* та рухливі – *Mn*, *Cu*, *Zn*. Wuana and Okieimen, 2011). Тому, наступний етап дослідження передбачав визначення концентрацій неорганічних контамінантів у фракції листя (хвої) надземної фітомаси модельних дерев робінії несправжньоакації та сосни кримської, результати якого наведено на рис. 1.

Досліджувані хімічні речовини у асимілюючій фракції надземної фітомаси деревних порід за концентрацією (мг/кг абсолютно сухої маси) були розподілені на 3 групи: 1) речовини надмірної концентрації (113,7–510,6) – *Mn*; середньої (41,5–69,2) – *Pb*, *Zn*; низької (0,8–11,9) – *Sb*, *Cr*, *As*, *Cu*, *Ni*, *Sn*.

Порівняльний аналіз значень концентрації досліджуваних хімічних речовин у фракції листя (хвої) надземної фітомаси дерев робінії та сосни дозволив виявити суттєві розбіжності щодо концентрування таких металів, як Манган, Арсеніум, Хром, Плюмбум та Станум.

Найбільш суттєва різниця зафіксована для концентрації Плюмбуму: у хвої сосни кримської даний елемент має концентрування, що більш ніж у 12 разів перевищує його вміст у листі робінії несправжньоакації. Більш значуще накопичення у фракції листя робінії по відношенню до концентрування у хвої сосни встановлено всього для двох металів: Арсеніуму (6,7 разів) та Стибіуму (2,2 рази).

Зворотна тенденція виявлена щодо Мангану, Хрому та Стануму: їх накопичення у хвої сосни перевищували значення у листі робінії у 4,5; 4,4 та 2,9 разів відповідно. Наявність близьких концентрацій у хвої сосни та у листі робінії встановлено для Купруму, Нікелю та Цинку. Зазначені речовини є фізіологічно значущими для рослин, можливо тому їх концентрація

є однаковою у асиміляційно активній фракції надземної фітомаси різних деревних порід без ознак пошкоджень та уражень різної абіотичної та біотичної етіології, інтоксикації, що демонструє фізіологічно оптимальне значення для здійснення фізіолого-біохімічних реакцій.

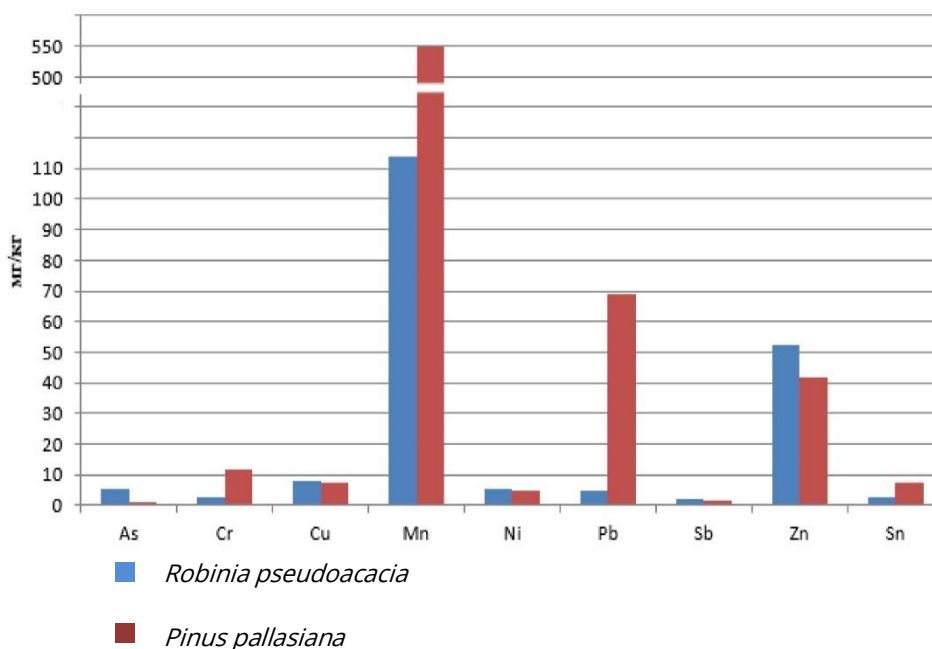


Рис 1. Концентрація неорганічних контамінантів у листі (хвої) робінії несправжньоакації та сосни кримської

Надмірний валовий вміст та значна концентрація рухливих форм НК у ґрунтах призводить до їх концентрування у рослинних тканинах. Але цей процес є видоспецифічним. Тому для характеристики ремедіаційного потенціалу для досліджуваних деревних порід був розрахований коефіцієнт біологічної акумуляції металів листяною фракцією їх надземної фітомаси (табл. 2).

Таблиця 2. Значення коефіцієнтів біологічної акумуляції неорганічних контамінантів

Вид	Хімічні речовини								
	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
<i>Robinia pseudoacacia</i>	0,178	0,029	0,282	0,691	0,127	0,152	0,043	0,924	0,069
<i>Pinus pallasiana</i>	0,031	0,127	0,281	3,104	0,107	1,702	0,020	0,734	0,184

Згідно шкали І.А. Авессаломова (1987), до металів сильного накопичення ($10 > \text{КБП} \geq 1$) відноситься Манган та Плюмбум, усі інші досліджувані метали – до елементів слабого накопичення ($1 > \text{КБП} \geq 0,1$).

Високі значення коефіцієнту біологічної акумуляції зазначених металів був зафіксований лише для екземплярів сосни кримської. Дані, представлені для іншої досліджуваної породи – робінії, виявили дуже низькі значення коефіцієнтів акумуляції у випадку із такими речовинами як Хром, Стилбій та Станум.

Результати щодо визначення акумулятивних властивостей асиміляційної фракції деревних рослин дозволили встановити, що при їх зростанні на техногенному субстраті, фракція листя (хвої) надземної фітомаси на одиницю площі здатна акумулювати неорганічних контамінантів від 1,46 до 2134,35 $\text{кг} \cdot \text{га}^{-1}$ для сосни кримської та 4,42–441,08 – для робінії несправжньоакації у залежності від віку модельних дерев (табл. 3).

Виявлені істотні розбіжності щодо характеру накопичення окремих металів обумовлюються насамперед їх вмістом у технозомах, характером надходження і транслокації металу в рослинних тканинах, різними акумулятивним потенціалом двох досліджуваних видів деревних рослин.

Під час дослідження вмісту НК у листі робінії визначено, що у найменшій кількості до асиміляційних органів потрапляють такі метали як Sb та Sn, тоді як для сосни мінімальна акумуляція характерна для Sb та As. Навпаки, транслокація такого металу як Манган, як у листяній, так і хвойній фракції деревних рослин відбувається найбільш інтенсивно. Значно вищі показники концентрації даного металу зафіксовано в асиміляційних органах сосни кримської, причому у найбільшій кількості для другої вікової групи рослин, що насамперед пов'язано із формуванням переважаючої асиміляційної фітомаси у дерев зазначеної вікової групи.

Таблиця 3. Валовий вміст неорганічних контамінантів у фракції листя надземної фітомаси робінії несправжньоакації та сосни кримської

Вік дерев, років	Фітомаса листя, кг·га ⁻¹	Елементи групи важких металів, кг·га ⁻¹								
		<i>As</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sb</i>	<i>Zn</i>	<i>Sn</i>
1–20	<u>3880</u>	<u>20,91</u>	<u>10,63</u>	<u>30,11</u>	<u>441,08</u>	<u>21,30</u>	<u>18,20</u>	<u>6,84</u>	<u>202,65</u>	<u>10,20</u>
	1830	1,46	21,87	14,16	934,42	8,44	126,54	1,46	75,87	13,63
21–40	<u>3480</u>	<u>18,76</u>	<u>9,53</u>	<u>27,00</u>	<u>395,61</u>	<u>19,11</u>	<u>16,32</u>	<u>6,12</u>	<u>181,76</u>	<u>9,15</u>
	4180	3,34	49,95	32,35	2134,35	19,27	289,05	3,34	<u>173,30</u>	31,14
41–60	<u>3370</u>	<u>18,18</u>	<u>9,23</u>	<u>26,15</u>	<u>383,10</u>	<u>18,50</u>	<u>15,80</u>	<u>5,93</u>	<u>176,02</u>	<u>8,86</u>
	3350	2,68	40,03	25,93	1710,54	15,44	231,65	2,68	138,89	24,96
61–80	<u>2510</u>	<u>13,53</u>	<u>6,88</u>	<u>19,48</u>	<u>285,34</u>	<u>13,78</u>	<u>11,77</u>	<u>4,42</u>	<u>131,10</u>	<u>6,60</u>
	3130	2,50	37,4	24,23	1598,21	14,43	216,44	2,50	129,77	23,32
81–100	<u>2630</u>	<u>2,10</u>	<u>31,43</u>	<u>20,36</u>	<u>1342,90</u>	<u>12,12</u>	<u>181,86</u>	<u>2,10</u>	<u>109,04</u>	<u>19,59</u>

Чисельник – *Robinia pseudoacacia*, знаменник – *Pinus pallasiana*.

Другу позицію щодо валового вмісту у фракції листя (хвої) обох досліджуваних порід займають Плюмбум і Цинк, які відносяться до елементів із синергічною дією при накопиченні в ґрунтах (Grishko et al., 2012). При надходженні у надземну фітомасу, Плюмбум, що відрізняється низькою рухливістю, в істотній кількості акумулюється в асиміляційній фракції дерев різного віку із відповідним його вмістом від 126,54 кг·га⁻¹ (молодняки I-ої групи) до 289,05 кг·га⁻¹ (вік жердняку). Середній вміст аналізованого елемента для сосни кримської у розрізі усіх досліджуваних вікових груп становить 209,11 кг·га⁻¹, тоді як для листяної породи (робінії несправжньоакації) – лише 15,52 кг·га⁻¹, що в 13,5 разів менше. Такі розбіжності у значеннях акумулятивних властивостей двох порід відносно Плюмбуму можна пояснити різною тривалістю життя асимілюючої частини фітомаси у хвойних та листяних порід.

Інша тенденція варіабельності щодо валового вмісту у розрізі віку дерев сосни та робінії встановлено для Цинку. На відміну від Плюмбуму, цей метал є легкодоступним для рослин, а його акумуляція лінійно зростає зі збільшенням концентрації даного металу у ґрунтах (Eide, 2006). Депонування даного металу відбувається у більшій мірі у фракції листя робінії та поступово зменшується із збільшенням віку модельних дерев, що прямопропорційно із зниженням здатності до формування асимілюючих органів для даної породи. Різниця між максимальним та мінімальним вмістом металу у наймолодшій та найстаршій вікових групах складає 35 %. Для Цинку визначено нижчий його валовий вміст у хвої сосни, із максимальним акумулюванням у фітомасі дерев 2-ої вікової групи.

Розподіл Купруму у фотосинтезуючих органах досліджуваних деревних видів не виявив особливої мінливості та характерної специфіки його накопичення залежно від віку. Тенденцію до зниження валового вмісту Нікелю у фракції листя із віком виявлена для робінії (табл. 3). Означена закономірність встановлена нами і для хвойної породи із помітним зниженням концентрування цього металу у листі дерев старшого віку. Видової специфіки щодо накопичення, перерозподілу та наступного акумулювання зазначеного металу не було відзначено.

За результатами виконаних досліджень встановлено, що для сосни кримської процеси транслокації таких металів, як *As*, *Sb*, *Ni* до органів асиміляції, порівняно із *Cr*, *Mn*, *Zn* уповільнені, тоді як для робінії несправжньоакації мінімальний вміст у фракції листя визначено для таких металів, як *Cr* та *Sn*. Максимальний валовий вміст зафіксовано для Мангану, причому для сосни у кількості, що перевищує максимальний показник накопичення даного металу, порівняно з робінією, майже у п'ять разів, Плюмбуму – у шістнадцять.

Валовий вміст Хрому є найвищим у екземплярів сосни віком 21–40 років та найнижчим для 1-ої вікової групи молодняків. Вміст даного металу в листяній фракції робінії логічно знижується з віком та досягає свого мінімуму – 6,88 кг·га⁻¹ у листі перестиглих модельних дерев.

Для встановлення залежності накопичення неорганічних контамінантів у асиміляційних органах досліджуваних деревних порід було здійснено пошук адекватних математичних моделей, які демонструють залежність формування фракції листя (хвої) від основних таксаційних показників модельних дерев (табл. 4, 5).

Наведені залежності є найбільш значущими та вказують на перспективу для практичного використання двофакторних моделей із врахуванням двох таксаційних показників – висоти та діаметру модельного дерева.

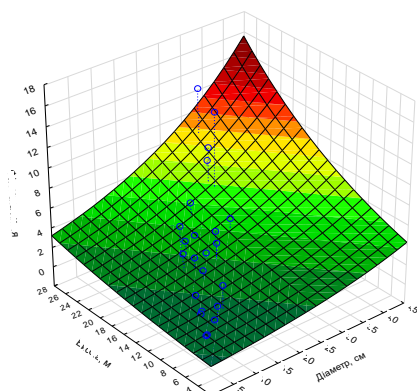
Врахувати усю різноманітність ґрунтового-геохімічних умов, встановлення універсальних гранично допустимих концентрацій неорганічних речовин неможливо. Тому визначені концентрації хімічних речовин в техноземі, розкривають умови спричинення ними фітотоксичної дії на деревні рослини. Важливим при обґрунтуванні токсичної безпечності ґрунту при формуванні систем зелених насаджень є врахування концентрацій неорганічних контамінантів, що спричиняють зміну фізіолого-біохімічних процесів та виявляють токсичність по відношенню до рослин. Щодо локації та трансформації хімічних речовин у ґрунті та їх доступності для рослин у літературі представлені дані, що демонструють різну спрямованість міграції із ґрунту до рослин та поглинання неорганічних контамінантів. Згідно результатів досліджень Арренроth (2010) неорганічні контамінанти переважно концентруються у 10-ти сантиметровому шарі, але при низьких значеннях рН, яким і характеризується досліджуваний субстрат, значна частка металів переходить до ґрунтового розчину, що робить їх більш доступними для кореневих систем рослин.

Таблиця 4. Рівняння залежності фітомаси листя (хвої) від таксаційних показників модельних дерев

Robinia pseudoacacia

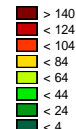
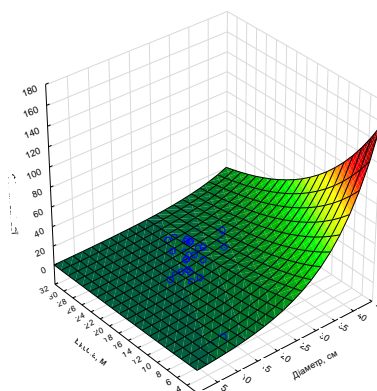
Вид рівняння

$$P_{\text{листя}} = 0,7909 \cdot \exp(0,3512 d) \cdot \exp(0,0499 h)$$

Коефіцієнт
детермінації
0,46*Pinus pallasiana*

Вид рівняння

$$P_{\text{хвої}} = 3,2256 \cdot \exp(0,0891 d) \cdot \exp(0,0683 h)$$

Коефіцієнт
детермінації
0,42

Таблиця 5. Основні статистики розподілу показників фракції листя (хвої) модельних дерев

Ознака	Мінімальне Значення	Максимальне значення	Середнє значення	Σ	A	E
<i>Robinia pseudoacacia</i>						
Фітомаса листя, кг	0,14	13,36	3,61	8,704	1,877	3,755
Діаметр, см	2,70	40,00	17,22	70,982	0,255	-0,294
Висота, м	3,70	25,80	15,05	32,867	-0,208	-0,789
<i>Pinus pallasiana</i>						
Фітомаса хвої, кг	0,95	19,62	5,82	13,157	1,493	3,761
Діаметр, см	4,00	38,90	20,61	50,383	-0,468	0,754
Висота, м	4,20	30,00	19,06	42,188	-1,268	1,027

Результати порівняльного аналізу визначених фактичних концентрацій хімічних речовин у листяній фракції надземної фітомаси сосни кримської та робінії несправжньоакації з концентраціями, що зазначені різними авторами, як оптимальні для функціонування рослин наведено в табл. 6.

За результатами наших досліджень найвищу міграційну здатність та депонування в асиміляційній фракції надземної фітомаси двох деревних порід – робінії несправжньоакації та сосни кримської продемонстрували Цинк і Манган, що є фізіологічно значущими речовинами для метаболізму рослин. Зазначимо, що валовий вміст даних металів в техноземі не перевищували значень ГДК (Mn) або мали незначне перевищення (Zn). Отримані дані узгоджуються з результатами Grishko et al. (2012), які зазначають, що у забруднених ґрунтах глибина проникнення хімічних речовин зазвичай не перевищує 20 см, але при сильному забрудненні вони можуть проникати на глибину до 1,5 м. На їх думку, серед усіх металів Цинк має найбільшу міграційну здатність і рівномірний розподіл в шарі ґрунту 0–20 см. В роботі зазначається, що зниження рН на дві одиниці призводить до збільшення рухливості Цинку у 3,8–5,5 разів. Фітотоксичність Цинку відмічається багатьма авторами, особливо на кислих ґрунтах (Alexander, 2000; Eide, 2006; Fernandez et al., 2017). Поява ознак токсичності Цинку у рослин відмічається при його вмісті в тканинах 300–500 мкг/кг сухої речовини. Толерантні види можуть послаблювати дію надлишкових концентрацій Цинку або шляхом метаболічної адаптації та комплексоутворення, або обмеженням присутності елементу в клітинах, або ж переводячи його в нерозчинну форму в запасуючих тканинах. За даними Prasad and Hagemeyer (1999), концентрація Цинку 200 мг/кг у сухому рослинному матеріалі спричиняє на рослини токсичний ефект.

У літературі відсутні літературні дані, які свідчать про безсумнівну необхідність Плюмбуму для функціонування будь-яких видів рослин, наявні лише відомості про стимулюючу дію на ріст низьких концентрацій сполук даного металу. Описані ефекти гальмування метаболізму рослин, що виникають через низький його рівень. Взаємодія Плюмбуму з іншими елементами у різних умовах середовища не дозволяє надійно визначити, які концентрації металу є токсичними для рослин. Дані щодо взаємодії Плюмбуму із іншими мікроелементами наявні лише для Цинку та Кадмію. Стимулююча дія іонів Pb^{2+} на поглинання Кадмію коренями рослин може бути вторинним ефектом, пов'язаним з порушенням процесів трансмембранного переносу. Антагонізм Цинку та Плюмбуму виражається у взаємно несприятливому впливі на перенос обох елементів з коренів до надземної частини рослин (Itoh et al., 2006).

Таблиця 6. Межі коливань оптимальних концентрацій хімічних речовин у рослинах, мг/кг

Неорганічні контаміанти	Мінеєв В.Г., 1990	Чертко Н.К., 2008	Ковальський В.В., 1974	Кабата- Пендіас А., 1989	Nieber et al., 1978	Концентрації у листі (хвої) досліджуваних рослин
Хром	0,2–1,0	–	–	0,02–0,2	–	2,8–12,0
Купрум	2,0–12,0	5,0–30,0	3,0–12,0	2,0–20,0	≤ 30	7,7
Нікель	0,4–3,0	≤ 1,0	–	0,1–2,7	–	4,6–5,5
Плюмбум	0,1–5,0	1,5–14,0	–	0,05–5,0	≤ 30	4,7–69,1
Станум	0,8–6,0	–	–	–	–	2,6–7,5
Цинк	15,0–150,0	15,0–150,0	20,0–60,0	–	≤ 100	41,6–52,3
Манган	–	20,0–300,0	20,0–60,0	17,0–334,0	–	113,7–510,6

Щодо міграції Плюмбуму переважно вказують на його здатність до накопичення у ґрунті. На думку Lin et al. (2004), даний метал накопичується тільки в поверхневому шарі – 0–2,5 см, і його іони малорухливі навіть при низьких значеннях рН. Для різних видів ґрунтів швидкість вимивання даного металу коливається від 4 до 30 г/га в рік.

Але, результатами наших досліджень встановлено, що при валовому вмісті Плюмбуму у субстраті, що входило до діапазону орієнтовно допустимих значень, хвоя сосни виявила значну депонувальну здатність по відношенню до Плюмбуму, що підтверджено високим значенням коефіцієнту акумуляції.

Значний міграційний потенціал у кислому середовищі мають Купрум і Нікель. Міграція останнього носить складний характер: з одного боку, даний метал надходить в рослини з ґрунту у вигляді ґрунтового розчину, з іншого, його кількість в ґрунті поповнюється внаслідок руйнування ґрунтових мінералів, відмирання рослин і мікроорганізмів.

Розраховані у ході наших досліджень коефіцієнти біологічної акумуляції цих металів у асиміляційній фракції досліджуваних деревних порід виявили значну подібність: хвоя сосни і листя робінії поглинали та концентрували Купрум ($K_{\text{бак}}\text{Cu}=0,28$) та Нікель ($K_{\text{бак}}\text{Ni}=0,11$) з однаковою інтенсивністю за умови значного перевищення ГДК цих речовин у субстраті вирощування.

Купрум у високих концентраціях може спричиняти токсичний ефект на рослини. Купрум відносять до малорухливих металів, який активно зв'язується в основному із клітинними стінками у коренях рослин. Це підтверджують результати представлених даних із перевищенням ГДК даного металу у ґрунті, та істотним зниженням його концентрації в асиміляційній фракції рослин.

Через те, що він відіграє важливу роль у функціонуванні ферментів та має змінну валентність, інші іони, що мають аналогічну спорідненість до протеїнів, можуть виявляти антагоністичну взаємодію. Механізм поглинання Купруму та Цинку ідентичний, і тому кожен із них, внаслідок взаємної конкуренції, може інгібувати поглинання іншого кореневою системою. Ознаки дефіциту Купруму у рослин спостерігаються за різного вмісту в клітинах: вміст Купруму нижчий, ніж 2 мг/кг, є несприятливим для більшості рослин (Pietrzykowski et al., 2014).

Якщо необхідність Нікелю для рослин до теперішнього часу є дискусійним питанням, то токсичність високих його концентрацій є очевидною. Для різних видів рослин діапазон токсичних концентрацій Нікелю варіює у широких межах, а концентрації від надлишкового та токсичного його рівня змінюються від 10 до 100 мг/кг ґрунту. При надлишку Нікелю різко знижується абсорбція поживних речовин.

Jarup (2003) встановив зниження надходження і транспорту ряду елементів *Zn, Cu, Ca, Mg, Mn* у рослин.

Разом з цим за надлишкових концентрацій Нікелю показано інгібування активності меристеми, що виражалося у пригніченні диференціації судинних тканин, зниженні кількості шарів клітин та судинних пучків. До появи візуально помітних симптомів гострої токсичності, підвищені концентрації Нікелю у рослинних тканинах пригнічують процеси транспірації і фотосинтезу, при цьому відбувається заміщення центрального атому Магнію на атом Нікелю.

Thapa et al. (2012) зазначають, що рухливість Нікелю в ґрунті залежить від концентрації органічної речовини, переважно гумусових кислот та рН середовища. Визначені нами коефіцієнти біологічної акумуляції для Нікелю у досліджуваних деревних порід виявили значну подібність: хвоя сосни і листя робінії поглинали та концентрували його з однаковою інтенсивністю ($K_{\text{бак}}\text{Ni}=0,11$).

Стибіум не вважається життєво необхідним металом для рослин. Відомо, що його розчинні форми активно поглинаються рослинами із ґрунту. За фізіологічною дією в рослинному організмі Стибіум є подібним Арсеніуму: зв'язується із тіловими групами білків і бере участь у ферментативних реакціях, як конкурент життєво необхідних метаболітів. У наших дослідженнях, за умови значного вмісту Стибіуму у техноземі та перевищення ГДК, його концентрування у асимілюючій фракції досліджуваних порід здійснювалося ідентично: коефіцієнт концентрування *Sb* у листі робінії та хвої сосни знаходився у діапазоні 0,02–0,04, що є дуже незначним для акумуляції.

Kubatbekov et al. (2012) вказує, що вміст Стибіуму в тканинах дерев та чагарників, що зростали в районах рудної мінералізації складала 7–50 мг/кг, тоді як за нашими даними концентрація даного металу в листі робінії складала 1,7 мг/кг, а в хвої сосни всього 0,8 мг/кг, що не може конкурувати з рослинами, які визнані акумуляторами Стибіуму.

Висновки

Технозем, що слугував субстратом при зростанні деревних рослин рекультиваційного насадження характеризувався надмірним вмістом неорганічних контамінантів за виключенням Мангану. Фактичні концентрації металів у техноземі перевищували державні нормативи ГДК в: Pb – 1,3; Zn – 2,5; Sb – 9,0; Cu – 9,2; Ni – 10,8; As – 12,9; Cr – 15,7; Sn – 20,3 разів. На одиницю маси листя (хвої) робінії несправжньоакації та сосни кримської метали було розподілено на 3 групи (мг/кг): 1) речовини надмірної концентрації (113,7–510,6) – *Mn*; середньої (41,5–69,2) – *Pb*, *Zn*; низької (0,8–11,9) – *Sb*, *Cr*, *As*, *Cu*, *Ni*, *Sn*.

У хвої сосни кримської відбувалося депонування Плюмбум у 12 разів більше у порівнянні з його вмістом у листі робінії несправжньоакації. Тенденція до більшого накопичення у хвої сосни виявлена щодо Мангану, Хрому та Стануму: їх накопичення перевищували відповідні значення у листі робінії у 4,5; 4,4 та 2,9 разів відповідно. Більшого накопичення у фракції листя робінії по відношенню до концентрування у хвої сосни встановлено для Арсеніуму (6,7 разів) та Стибіуму (2,2 рази). Встановлені однакові концентрації у хвої сосни та у листі робінії для фізіологічно значущих металів – Купруму, Нікелю та Цинку.

Визначення вмісту важких металів у техноземі та асимілюючий фракції надземної фітомаси – хвої сосни звичайної та листі робінії несправжньоакації – деревних рослин, які використовували для біологічної рекультивації вугільної шахтної породи свідчить, що відбувається стабілізація вмісту важких металів у субстраті, що вказує на формування сприятливих умов техногенного едафотопу для формування деревостанів даних порід. За коефіцієнтом біологічної акумуляції металів у асимілюючій фракції, сосну кримську можна вважати гіперакумулятором Плюмбуму, що дозволяє її використання в якості фіторемедіанта.

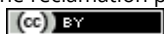
Referenfes

- Alekseenko, V.A., Pashkevich, M.A., Alekseenko, A.V. (2017). Metallisation and environmental management of mining site soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 174, 121–127. doi: 10.1016/j.gexplo.2016.06.010
- Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34, 4259–65. doi: 10.1021/es001069
- Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (1995). *Metal speciation and contamination of soil*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers.
- Appenroth, K.J. (2010). Definition of “heavy metals” and their role in biological systems. In book: *Soil heavy metals*, 19–29. doi: 10.1007/978-3-642-02436-8_2
- Avessalomov, I.A. (1987). *Geohimicheskie pokazateli pri izuchenii landshaftov* [Geochemical indicators in the study of landscapes] Publishing House of Moscow University, Moscow (in Russian).
- Brown, P.H., Welch, R.M., Madison, J.T. (1990). Effect of nickel deficiency on soluble anion, amino acid and nitrogen levels in barley. *Plant Soil*, 125, 19–27.
- Chodak, M., Niklińska, M. (2010). The effect of different tree species on the chemical and microbial properties of reclaimed mine soils. *Biology and Fertility of Soils*, 46(6), 555–566. doi: 10.1007/s00374-010-0462-z
- Chudzińska, E., Celiński, K., Pawlaczyk, E., Diatta, J. (2016). Trace element contamination differentiates the natural population of Scots pine: evidence from DNA microsatellites and needle morphology. *Environmental science pollution research international*, 23(21), 22151–22162. doi: 10.1007/s11356-016-7472-9
- Dmuchowski, W., Bytnerowicz, A. (1995). Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environmental Pollution*, 87, 87–104. doi: 10.1016/S0269-7491(99)80012-8
- Eide, D.J. (2006). Zinc transporters and the cellular trafficking of zinc. *Biochimica et Biophysica Acta. Molecular Cell Research*, 1763 (7), 711–722. doi: 10.1016/j.bbamcr.2006.03.005
- Fernández, S., Poschenrieder, C., Marcenò, C., Gallego, J. R., Jiménez-Gámez, D., Bueno, A., Afif, E. (2017). Phytoremediation capability of native plant species living on Pb-Zn and Hg-As mining wastes in the Cantabrian range, north of Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 174, 10–20. doi: 10.1016/j.gexplo.2016.05.015
- Grishko, V.M., Syschykov, D.V., Piskova, A.M., Danilchuk, O.V., Mashtaler, O.V. (2012). Vazhki metali: nadhodzhennja v r'runti, translokacija u roslinah ta ekologichna bezpeka [Heavy metals: intake in soil, translocation in plants and environmental hazards]. Donetsk. (in Ukrainian)
- Hüttel, R. (1998). Ecology of post strip-mining landscapes in Lusatia, Germany. *Environmental Science Pollution*, 1, 129–135. doi: 10.1016/S1462-9011(98)00014-8
- Hüttel, R., Weber, E. (2001). Forest ecosystem development in post-mining landscapes: a case study of the Lusatian lignite district. *Naturwissenschaften*, 88, 322–329. doi: 10.1007/s001140100241.
- Itoh, Y., Miura, S., Yoshinaga, S. (2006). Atmospheric lead and cadmium deposition within forests in the Kanto district, Japan. *Journal of Forest Research*, 11(2), 137–142. doi: 10.1007/s10310-005-0196-1
- Jarup L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167–182. doi: 10.1093/bmb/ldg032
- Kaar, E. (2002). Coniferous trees on exhausted oil shale opencast mines. *Metsanduslikud Uurimused (Forestry Studies)*, 36, 120–125.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soil and plants*. 4nd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. doi: 10.1201/b10158

- Khokhotva, A.P. (2010). Adsorption of heavy metals by a sorbent based on pine bark. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 32(6), 336–340. doi: 10.3103/S1063455X10060044
- Kubatbekov, T.S., Aitmatov, M.B., Ibraimkunov, M. (2012). Sur'ma v prirodno tehnoannykh usloviyakh biosfery: voda, pochva, rastenija [Antimony in natural technogenic conditions of the biosphere: water, soil, plants] *Bulletin of the Russian University of Peoples' Friendship, Moscow*, 4, 56–60 (in Russian).
- Kuznetsova, T., Mandre, M., Klöseiko, J., Pärn H. (2010). A comparison of the growth of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in a reclaimed oil shale post-mining area and in a Calluna site in Estonia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166, 257–265. doi: 10.1007/s10661-009-0999-1
- Lakyda, P. I., 2003. Fitomasa lisiv Ukrai'ny [Phytomass of Ukrainian forests]. Sbruch, Ternopil (in Ukrainian).
- Lin, Q., Chen, Y.X., He, Y.F., Tian, G.M. (2004). Root-induced changes of lead availability in the rhizosphere of *Oryza sativa* L. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 104, 605–613. doi: 10.1016/j.agee.2004.01.001
- Marko-Worłowska, M., Chrzan, A., Łaciak, T. (2011). Scots pine bark, topsoil and pedofauna as indicators of transport pollutions in terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Science and Health*, 46, 138–148. doi: 10.1080/10934529.2010.500896
- Marmioli, M., Pietrini, F., Maestri, E., Zacchini, M., Marmioli, N., Massacci, A. (2011). Growth, physiological and molecular traits in Salicaceae trees investigated for phytoremediation of heavy metals and organics. *Tree Physiology*, 31, 1319–1334. doi: 10.1093/treephys/tpr090
- Moral, R.G., Palacios, I., Gomez, J.N., Mataix, J. (1994). Distribution and accumulation of heavy metals (Cd, Ni, and Cr) in tomato plants. *Fresenius Environmental Bulletin*, 3, 395–399.
- Pöykiö, R., Hietala, J., Nurmesniemi, H. (2010). Scots pine needles as bioindicators in determining the aerial distribution pattern of sulphur emissions around industrial plants. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 44, 116–119.
- Pietrzykowski, M., Socha, J., van Doorn, N.S. (2014). Linking heavy metal bioavailability (Cd, Cu, Zn and Pb) in Scots pine needles to soil properties in reclaimed mine areas. *Science of the Total Environment*, 470–471, 501–510. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.008.
- Pietrzykowski, M., Socha, J. (2011). An estimation of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) ecosystem productivity on reclaimed post-mining sites in Poland (central Europe) using of allometric equations. *Ecological Engineering*, 37 (2), 381–386. doi: 10.1016/j.ecoleng.2010.10.006
- Poznyak, S.S. (2011). Soderzhanie nekotorykh tzhzhelykh metallov v rastitel'nosti polevykh i lugovykh agrofytocenozov v usloviyakh tehnoennogo zagrjazneniya pochvennogo pokrova [Heavy metals concentrations on plants of field and poic agrophytocenoses in conditions of anthropogenic contamination of soil cover] *Bulletin of Tomsk State University*, 1 (13) (in Russian).
- Prasad, M.N.V., Hagemeyer, J. (1999). *Heavy Metal Stress in Plants. From Molecules to Ecosystems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-662-07745-0
- Risto, P., Perämäki, P., Niemelä, M. (2005). The use of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark as a bioindicator for environmental pollution monitoring along two industrial gradients in the Kemi-Tornio area, northern. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85, 127–139. doi: 10.1080/03067310412331330758
- Saarelaa, K.-E., Harjua, L., Rajandera, J., Lillb, J.-O., Heseliusb, S.-J., Lindroosd, A., Mattsson, K. (2005). Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study. *Science of the Total Environment*, 343, 231–41. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.043
- Shahid, M., Pourrut, B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., Pinelli, E. (2014). Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 232, 1–44. doi: 10.1007/978-3-319-06746-9_1
- Thapa, G., Sadhukhan, A., Panda, S.K., Sahoo, L. (2012). Molecular mechanistic model of plant heavy metal tolerance. *Biometals*, 25, 489–505. doi: 10.1007/s10534-012-9541-y
- Verbruggen, N., Hermans, C., Schat, H. (2009). Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytologist*, 181(4), 759–776. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02748.x
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Ecology*, 2011, 20. doi: 10.5402/2011/402647

Citation:

Zverkovskyi, V.M., Sytnyk, S.A., Lovynska, V.M., Kharytonov, M.M., Mykolenko, S.Yu. (2017). Remediation potential of forest-forming species in the reclamation planting. *Ukrainian Journal of Ecology*, 7(3), 64–72.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0. License