



ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ ВИКОРИСТАННЯ ХЕЛАТІВ ЕДТА В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ

*Сергій Полянчиков, директор з розвитку, Ірина Логінова, канд. с.-г. наук,
консультант із живлення рослин, Ольга Капітанська, канд. біол. наук,
керівник науково-дослідного відділу НВК «Квадрат»*

Понад 80 років пройшло від часу винайдення ЕДТА, але суперечки навколо переваг і недоліків її використання в останні роки тільки загострюються. Базуючись на дослідженнях, що свідчать про небезпеку потрапляння ЕДТА у довкілля, з'являються публікації щодо загрози використання хелатованих мікродобрив, які часто не мають під собою наукового підґрунтя. Тож спробуємо розібратись, чи є у такому твердженні раціональне зерно і наскільки воно істотне.

Хотілось би зазначити, що наша компанія є виробником спеціальних добрив, у формуляціях яких використовуються багато різних типів хелатуючих агентів, зокрема й кілька продуктів на основі ЕДТА. Але ми не ставимо за мету ані захищати, ані, навпаки, критикувати саме цей комплексотворюючий агент, а натомість хотіли б розібратися в питанні безпечності, доцільності та необхідності використання ЕДТА в сільському господарстві.

ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота) є сполукою, яку широко використовують у світі в побутовій

та індустріальній сферах. Її популярність пов'язана із високою здатністю утворювати комплексні сполуки з лужноземельними (Ca, Mg, Ba) і перехідними (Cu, Fe, Zn, Mn) металами, присутність яких небажана під час багатьох процесів.

Здатність секвеструвати іони металів є причиною, чому ЕДТА та інші хелатуючі агенти використовують у паперовій і целюлозній промисловості, фотографії, текстильній і шкіряній промисловості. У Німеччині значну кількість ЕДТА почали використовувати після введення обмеження на ви-

користання фосфатів у 1980 році. В результаті трифосфати у м'яких засобах було замінено на ЕДТА. Крім того, ЕДТА використовують як консерванти та стабілізатори у косметології і в харчових продуктах як харчові добавки, що сприяють збереженню кольору сушених або консервованих продуктів.

Світовими лідерами у галузі виробництва хелатуючих агентів є Akzo Nobel, BASF SE, Dow Chemical Company, Lanxess AG, Mitsubishi Rayon Company та інші.

Основним джерелом надходження ЕДТА у навколишнє середовище

є промисловість – 60% і муніципальні відходи – 40% (Анон, 2012). У сільському господарстві ЕДТА вносять у низьких кількостях в комплексах із мікроелементами як добрива, їх відсоток від загального виробництва становить всього лише 4% (рис. 1). А першочерговою причиною забруднення довкілля є потрапляння ЕДТА у стічні води. Цей хелатуючий агент знайдено у підземних водах, озерах і річках у середній концентрації 2-100 $\mu\text{g/L}$ (Bergers and De Groot, 1994; Kari and Giger, 1995; Oviedo and Rodriguez, 2003) та у питній воді у концентрації до 15 $\mu\text{g/L}$ (~50 nM) (Brauch and Schullerer, 1987). Саме з цим пов'язана заборона ЄС на використання ЕДТА у виробництві миючих засобів, оскільки вони викликають загрозу забруднення питної води в результаті вивільнення металів із очисних вод. У багатьох країнах вже впроваджено регулювання промислових викидів ЕДТА. Наприклад, Німеччина заборонила використання ЕДТА у целюлозно-паперовій промисловості, ввівши еко-лейбл для копіювального паперу. Внаслідок регулювання викидів у останні роки у водах Рейну (Німеччина) було досягнуто зниження надходження ЕДТА на 44% (Анон, 2012).

Але постає питання: скільки ж ЕДТА потрапляє у ґрунт внаслідок його застосування саме у сільському господарстві?

Необхідність застосування хелатуючих агентів у рослинництві пов'язана передусім з використанням складних бакових сумішей поживних речовин та інших агрохімікатів під час фертигації або позакореневого підживлення. У цих випадках мікроелементи доцільно вносити в хелатній формі, щоб максимізувати стабільність розчинів і ефективність підживлень. Хелатні мікродобрива характеризуються високою сумісністю з широким спектром агрохімікатів, чим знижують вартість операцій підживлення, зводячи до мінімуму кількість необхідних застосувань. Крім того, такі комплекси повністю розчинні у воді й не чинять негативного впливу на елементи систем крапельного зрошення.

Даних щодо надходження, концентрацій ЕДТА у ґрунті та можливого токсичного впливу небагато і вони не однозначні. Наприклад, Lübke (1989) підрахував, що концентрація ЕДТА у орному шарі ґрунту після внесення добрив на основі хелатів металів в середньому становить 0,02–0,1 мг/кг. Розрахунково встановлено, що під час фертигації у ґрунт надходить орієнтовно 0,3–3,0 кг ЕДТА/га (за рекомендаціями виробників).

У висновках офіційних екологічних досліджень зазначається, що порогова концентрація ЕДТА у водному розчині без токсичного ефекту ($\text{PNEC}_{\text{aqua}}$) для водних організмів становила 2,2 мг/л,

За розрахунками екологів, навіть застосування у 300 разів вищих норм добрив з ЕДТА не призведе до перевищення безпечної порогової концентрації ЕДТА у ґрунті та воді

а для мікроорганізмів >50 мг/л. При розрахунку за найгіршим сценарієм надходження ЕДТА з добривами становить 0,51 мг/кг ґрунту ($\text{PEC}_{\text{local soil}}$) або 7,6 мкг/л ($\text{PEC}_{\text{porewater}}$) ґрунтової води, що майже в 300 разів менше, ніж встановлена концентрація без токсичного впливу. Для оцінки екологічного ризику використовують показник PEC/PNEC , який в цьому випадку становить 0,003, що свідчить про відсутність можливості негативного впливу (European Chemical Bureau, 2004).

Варто зазначити, що законодавством Європейського Союзу в сфері добрив (Регламент 2003/2003) дозволено використовувати ЕДТА як хелатуючий агент для мікроелементів у добривах, крім того, згідно з директивами ЄС № 889/2008, № 834/2007, використання мікродобрив на основі ЕДТА та інших мікроелементів, перелічених у Регламенті 2003/2003, дозволено в органічному землеробстві, що свідчить на користь безпечності застосування цих речовин у рослинництві.

Однак у зв'язку з актуальністю питання та розбіжністю у думках щодо безпечності ЕДТА хотілось би провести короткий аналіз результатів лабораторних та польових досліджень застосування сполук на основі ЕДТА в рослинництві, які дають змогу зробити фахові незаангажовані висновки.

ЗАГРОЗА ДЛЯ ВРОЖАЮ: УЯВНА ЧИ РЕАЛЬНА?

У своїх експериментах Bloem et al. (2017) вносили ЕДТА у чистому вигляді в різних нормах (0, 150, 550, 1050 кг/га) для вивчення їх трансплокації у ґрунтовому профілі та оцінки впливу на врожайність і склад культур як у рік внесення (ріпак олійний), так і в наступний

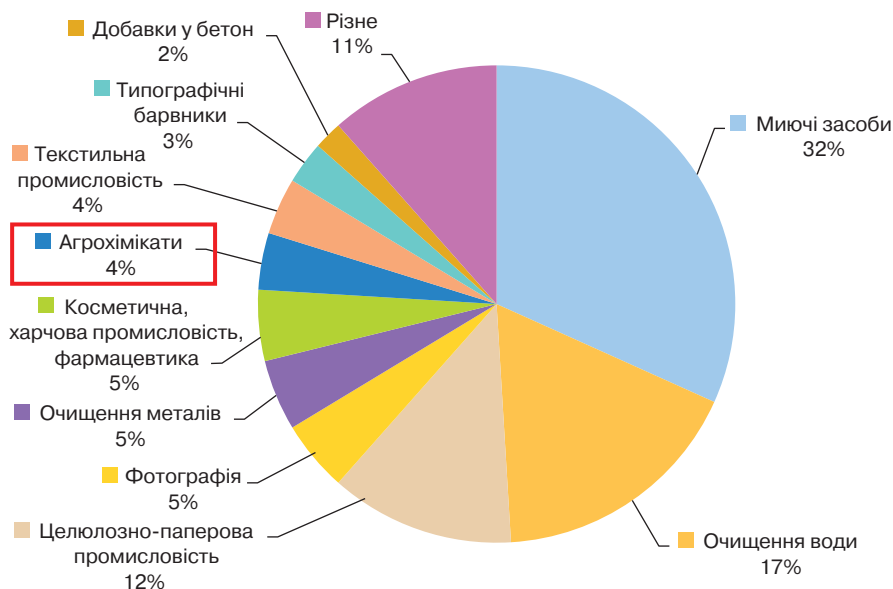


Рис. 1. Індустриальні й побутові шляхи використання ЕДТА та його лігандів, % світового ринку (джерело: Oviedo et al., 2003)

рік (озима пшениця). Результати показали, що ЕДТА поширюється у ґрунтовому профілі в нижні шари. В кореневмісному шарі ґрунту ЕДТА визначали навіть через 19 місяців після внесення. Проте за природних умов вимивання ЕДТА проходить досить повільно. Але вчені зауважили, що повторні внесення ЕДТА можуть сприяти підвищенню його рівня у ґрунтовому профілі й вимиванню у ґрунтові води. В цьому досліді також встановлено, що застосування норми ЕДТА понад 1050 кг/га пригнічувало вегетативний ріст ріпаку на ранніх етапах розвитку, однак це не вплинуло на врожайність. При цьому в зерні ріпаку було зафіксовано більш високі концентрації фосфору, сірки, заліза й марганцю і нижчі – кадмію. На наступну культуру післядія ЕДТА не впливала, при цьому вміст кадмію у зерні пшениці був нижчим порівняно з контролем.

В іншому експерименті ознаки токсичності ЕДТА з появою некротичних уражень листків ріпаку та відповідним зниженням біомаси спостерігали у вегетативному досліді за внесення доз ЕДТА, що відповідали 550 кг/га (Bloem et al., 2016). Також було виявлено негативний вплив на ріст рослин за внесення ЕДТА у гідропонію в концентрації 100 μM (Rengel, 2002).

Однак у польових умовах, на відміну від вегетативного досліді, ЕДТА чинить не пряму, а опосередковану дію на мобілізацію елементів і важких металів. Більшість експериментів з вивчення поглинання мікроелементів за внесення ЕДТА було проведено у гідропонію, де легко змінювати концентрацію ЕДТА та регулювати дію інших чинників (Tandy et al., 2006; Vassil et al., 1998; Wang et al., 2009). Але ж у таких дослідіх коренева система розвивається по-іншому, аніж у польових умовах, що призводить до переоцінки дії досліджуваних речовин (Redjala et al., 2011). Так, у рослин, які вирощують на гідропонію, площа ділянок кореня, де розчин може проникати у ксилему без подолання перепон у вигляді плазматичної мембрани, набагато більша, що пояснює більш високе поглинання комплексів металів у гідропонію порівняно із ґрунтовими культурами (Redjala et al., 2011). Проте, на жаль, саме експерименти у гідропонію в переважній більшості випадків використовують для вивчення і обговорення негативного впливу ЕДТА на ріст рослин у польових умовах.

Dufková V. (1984) вивчав вплив ЕДТА на фотосинтез водоростей і з'ясував, що ЕДТА може проявляти токсичний ефект, оскільки інгібує клітинний поділ, синтез хлорофілу і продуктивність біомаси водоростей. При цьому за використання комплексів ЕДТА (у такій самій концентрації) з мікроелементами подібного токсичного ефекту він не спостерігав.

Cieschi et al. (2016) вивчали надходження і розподіл міченого ізотопу цинку ^{67}Zn у рослинах квасолі з лігносульфонату і хелату на основі ЕДТА. Дослідження проводили на карбонатному ґрунті, що характеризується високим рівнем зв'язування мікроелементу. В підсумку було встановлено, що ґрунтове застосування ZnEDTA сприяло підвищенню у рослинах цинку як з добрива, так і природного цинку (із ґрунту та насіння). Це обумовлено більшою стійкістю комплексу металу з ЕДТА, ніж із лігносульфонатами. Також встановлено, що у ґрунті ЕДТА виявляє

«ефект шаттлу» ("shuttle effect" (Lucena, 2003)), тобто провідника елемента між ґрунтом і коренем рослин. ZnEDTA утримує більше цинку у розчинній фракції ґрунту, ніж лігносульфонати. Таким чином, ЕДТА має переваги за внесення у карбонатний ґрунт, оскільки формує з цинком більш стабільні комплекси.

Подібного висновку дійшли й інші вчені. Швидкість поглинання хелатуючих агентів, зв'язаних з катіонами металів, відносно вища, ніж у хелатуючих агентів без асоціації з катіонами. На схемі показано простий механізм, що пояснює адсорбцію хелатів металів із ґрунту поверхнею коренів рослин (рис. 2). Комплекс метал-хелат дифундує до клітини кореня, де іони металу поглинаються, залишаючи хелатуючий агент для повторної дифузії та мобілізуючи інші іони металів із твердих фаз ґрунту.

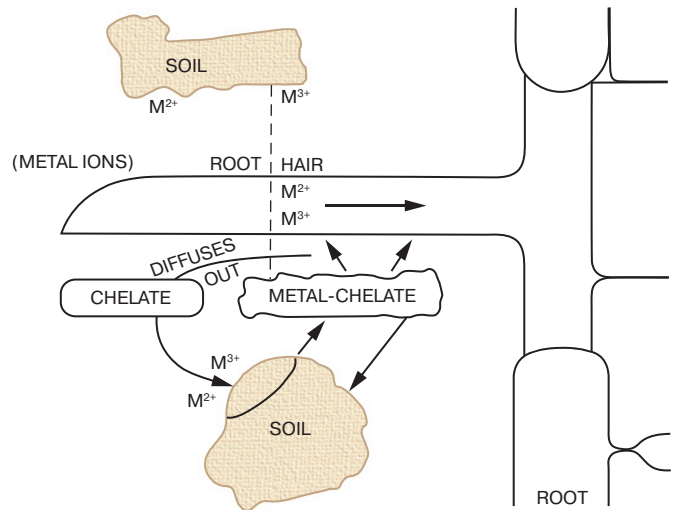


Рис. 2. Мобільність іонів металів у ґрунті під дією хелатів

Таким чином, більш слабкі хелати, наприклад лігносульфонати, менш стабільні й менш мобільні у ґрунті, ніж хелати ЕДТА, оскільки формують слабші зв'язки і мають більшу молекулярну масу. Таким чином, вони не здатні вивільняти метали із ґрунту, як це можуть робити синтетичні хелати.

У підсумку більшість наукових досліджень вказують на відсутність негативного впливу ЕДТА на рослини та урожайність, але при перевищенні реальних норм застосування в сотні разів (500–1000 кг/га) можливе пригнічення росту культур.

НИЗЬКА БІОДЕГРАДАЦІЯ ЕДТА – ГОЛОВНИЙ АРГУМЕНТ ЗАГРОЗИ

Як свідчить низка досліджень, ЕДТА має низький рівень біорозкладання у природних екосистемах (Allard et al., 1996; Kari and Giger, 1996), спричиняючи високу стабільність у довкіллі. Лише кілька вивчених бактерій мають здатність розкласти ЕДТА у лабораторних умовах (Chistyakova et al., 2003; Dedyukhina et al., 2008; Nörtemann, 1999, 2005; Weilenmann et al., 2004).

Зустрічаються свідчення, що ЕДТА негативно впливає на життєдіяльність грам-негативних бактерій, викликаючи руйнування їхніх зовнішніх мембран.

Однак деякі штами мікроорганізмів мають підвищену здатність до утилізації ЕДТА. Так, три штами бактерій здатні повністю розкласти ЕДТА. Один із них – *Agrobacterium* sp. На ступінь розкладання впливає метал, хелатований ЕДТА. Скажімо, комплекси металів з термодинамічною стабільністю нижче за 10^{12} (Ca, Mg, Mn) були розкладені, а хелати із більш високими константами стійкості (Cu, Fe) розкладались слабо (Van Ginkel, 1999). Також нещодавно було продемонстровано, що штам DSM 9103 бактерій *Rhizobium-Agrobacterium* здатний розкласти ЕДТА як єдине джерело вуглецю (Witschel et al., 1999).

Відомо про вплив ЕДТА на евтрофікацію водойм (збільшення в них концентрації біогенних елементів) за рахунок вмісту в молекулі близько 10% азоту, доступного для водної мікробіоти (Sillanpää, 1997). Крім того, ЕДТА здатна вивільнювати фосфор із фосфатів кальцію і заліза – елементів, що стимулюють розвиток мікробіоти.

Сам по собі ЕДТА вважається відносно нешкідливим для людини і ссавців у концентраціях, знайдених у оточуючому середовищі. Концентрація $2200 \mu\text{g/L}$ у воді була визначена такою, що не спричиняє негативного ефекту (European Chemicals Bureau, 2004).

Більшість тестів, проведених на рибах і дафнідах, вказують на відсутність токсичності ЕДТА у вигляді кислоти чи комплексу, що не дає підстави класифікувати його як небезпечну для довкілля речовину.

Також відомо, що ЕДТА здатна розкладатися під дією ультрафіолетових променів (Дятлова та ін., 1988). Експерименти щодо фотолізу Fe ЕДТА у присутності кисню дали змогу виявити широкий спектр продуктів деструкції ЕДТА: етилендіамінтриоцетову кислоту, ІДА, ЕДДА, етилендіамінмонооцетову кислоту і гліцин.

Отже, низька здатність до біорозкладання спонукає до вивчення та створення інших сполук, які зможуть замінити ЕДТА, і цей напрям є головним трендом розвитку хелатуючих агентів у світі. Насамперед це стосується целюлозно-паперової промисловості, але й для сільськогосподарства промислові компанії вже пропонують лінійки таких хелатуючих речовин. Проте в дослідженнях відмічено,



В сільському господарстві об'єми застосування ЕДТА незрівнянно малі порівняно з обсягами використання у промисловості. Токсичний вплив можливий лише при внесенні в 300-1000 разів вищих норм ЕДТА, ніж реально використовуються в рослинництві

що більш біодеградабельні сполуки мають нижчу ефективність у забезпеченні рослин елементами живлення (López-Rayó et al., 2015).

ВПЛИВ ЕДТА НА БІОДОСТУПНІСТЬ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

У багатьох експериментах вивчали поглинання важких металів рослинами за внесення ЕДТА. У деяких з них ЕДТА підвищувало поглинання важкого металу рослиною (Jørgensen, 1993; Blaylock et al., 1997; Huang et al., 1997; Grčman et al., 2001), тоді як у інших цього не відбувалось (Athalye et al., 1995) або навіть спостерігалось зниження поглинання токсичних металів (Robinson, 1997).

Низька досліджень вказує на те, що ЕДТА утворює комплексні сполуки з важкими металами і ці сполуки є біологічно доступними та токсичними для рослин у високих концентраціях (Tubbing et al., 1994; Vassil et al., 1998). Натомість у польових дослідженнях Bloem et al. (2017) внесення ЕДТА в ґрунт призвело до зниження концентрації Cd у насінні ріпаку та озимої пшениці. При цьому застосування високих концентрацій ЕДТА не проявляло негативної дії на ріст рослин і показало істотний вплив на мінеральний склад насіння (підвищення концентрації Mn, P і S). В іншому експерименті

Lo et al. (1992) було з'ясовано, що присутність ЕДТА знижує адсорбцію важких металів ґрунтом, сприяючи їх вилугуванню.

Пояснення токсичного ефекту ЕДТА на довкілля зводиться до того, що ЕДТА здатна підвищувати біодоступність і фітотоксичність важких металів у забруднених ґрунтах шляхом зміни проникності клітинних мембран (Bergers and De Groot, 1994; Grčman et al., 2001; Hugenschmidt et al., 1993; Sillanpää et al., 1995; Vassil et al., 1998).

В екологічному аспекті найчастіше порушується питання щодо негативного впливу ЕДТА в результаті його здатності до утримання важких металів у водній фазі річок. ЕДТА здатна розчиняти іони важких металів, які були зв'язані з твердими речовинами осаду, але точні концентрації впливу на ремобілізацію металів не встановлені через складність взаємодії ЕДТА-метал (що залежить від концентрації металів, рН, природи осаду, концентрації органічної речовини тощо). Однак модельні розрахунки можуть бути виконані для приблизної оцінки. При встановленій концентрації без токсичного впливу ($\text{PNEC}_{\text{aqua}}$) $2,2 \text{ mg/L}$ природні поверхневі води містять стехіометричний надлишок іонів важких металів, що призводить до повного комплексоутворення ЕДТА у водній фазі, таким чином, це не буде впливати на збільшення загального рівня важких металів. При цьому можуть відбуватися тіль-

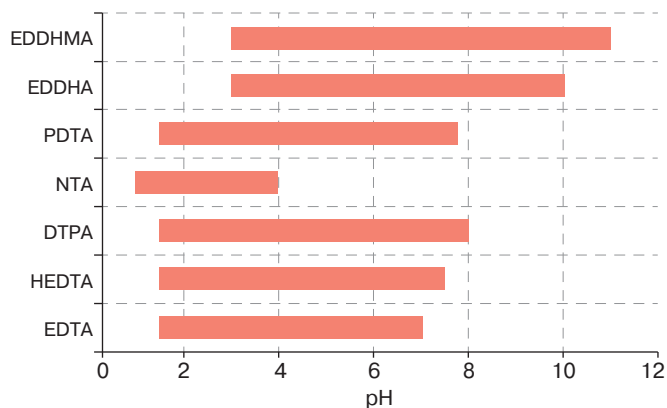


Рис. 3. Стабільність хелатів заліза при різних значеннях рН

ки реакції обміну металами. Крім того, встановлено, що комплекси ЕДТА важких металів менш токсичні, ніж некомплектовані метали. Загалом, відповідно до оцінки ризиків, вплив ЕДТА на рухливість важких металів у водному середовищі не очікується (European Chemical Bureau, 2004).

ЕДТА НА ФІТОРЕМЕДІАЦІЙНІ СЛУЖБИ

Підвищення поглинання рослинами важких металів детально вивчалось із точки зору можливості використання цього процесу в технологіях фітореMediaції ґрунтів, при цьому особливу увагу було приділено явищам вилугування і міграції важких металів. З цією метою використовують рослини з високою здатністю до поглинання металів (гіперакумулявання). ЕДТА підвищує розчинність, рухливість металів у ґрунті, а відповідно, і їх поглинання кореневою системою та нагромадження у надземній біомасі рослин-гіперакумуляторів (Huang et al. 1997; Groman et al. 2001; Madrid et al. 2003; Lesage et al. 2005; Panwar et al. 2005; Kiasari et al. 2006; Chen et al. 2007).

Під час фітореMediaції комплекси у вигляді водних розчинів їхніх солей рекомендовано вносити у фазу досягнення рослинами максимальної надземної біомаси, що дає змогу підвищити коефіцієнт нагромадження ВМ тканинами, а відповідно, скоротити час ремедіації ґрунту. Але очищення забруднених металами площ у такий спосіб є дуже складним і витратним.

НЕ ЕДТА ЄДИНИМ!

Дійсно, у промисловості ЕДТА є найбільш поширеним хелатуючим агентом, оскільки є досить стійким, економічно вигідним та універсальним комплексом. Але у сільському господарстві використовують десятки хелатуючих агентів та комплексоутворювачів, деякі з них відрізняються набагато вищою здатністю до хелатування окремих металів, стабільністю у ґрунті та бакових сумішах, ніж ЕДТА. Наприклад, у системах фертигації поширене використання FeEDDHA, який залишається стабільним у значному діапазоні рН і особливо ефективний у лужному середовищі (рис. 3).

Одним із показників міцності хелатних сполук є константа їх стійкості (константа комплексоутворення, log K), яка є мірою стабільності та реакційної здатності хелату (рис. 4). Цей показник ототожнюється з активністю комплексу в ґрунтового серед-

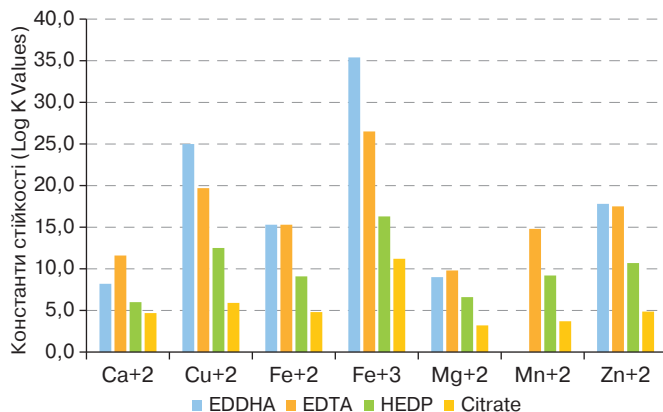


Рис. 4. Константи комплексоутворення різних сполук

овищі (Laurie and Manthcy 1994, Mortvedt 1991b, Norvell 1972). Згідно з цим показником, EDDHA утворює більш стійкі сполуки з більшістю мікроелементів (Cu, Fe, Zn), ніж ЕДТА, а також є погано біодеградабельною. Це вказує на відсутність достатньої кількості досліджень та інформації у споживачів щодо фізико-хімічних характеристик продуктів, що використовуються як добрива, та їх впливу на рослини або інші живі об'єкти.

Можливо, в ситуаціях, які не передбачають складних бакових сумішей та не потребують високої стійкості комплексів, доцільним буде використання добрив на основі менш стійких хелатуючих агентів або сполук природного походження. Але треба враховувати, що стійкі хелатні комплекси залишаються стабільними у ґрунтового розчині при значно ширшому діапазоні рН ґрунту, ніж менш слабкі та неорганічні іонні форми. «Захищені» катіони, як правило, не піддаються осадженню як нерозчинні гідроксиди. Наприклад, при застосуванні неорганічних солей заліза на карбонатних ґрунтах залізо зв'язується і переходить у недоступну для рослин форму.

ВИСНОВКИ

Підбиваючи підсумки, можна виділити такі переваги та недоліки застосування ЕДТА як компонентів добрив:

1. Існує ризик забруднення навколишнього середовища за рахунок накопичення у ґрунті та водоймах, але обсяги застосування ЕДТА в сільському господарстві незрівнянно малі порівняно з використанням у промисловості. Токсичний вплив можливий лише при внесенні в 300–1000 разів вищих норм ЕДТА, ніж ті, які реально використовуються в рослинництві;

2. Законодавством ЕС у сфері добрив дозволено використовувати ЕДТА як хелатуючий агент для мікроелементів у добривах, крім того, згідно з директивами ЕС № 889/2008, № 834/2007, використання мікродобрив на основі ЕДТА та інших мікроелементів, перелічених у Регламенті 2003/2003, дозволено в органічному землеробстві, що свідчить про безпечність застосування цих речовин;

3. Низька здатність до біорозкладання ЕДТА та висока стабільність його комплексів є швидше перевагою цього хелатуючого агента, оскільки повторне зв'язування хелатуючого агента забезпечує пролонгований ефект і підвищує надходження мікроелементів із ґрунтового розчину.