

О. К. Трунова, О. С. Бережницька, О. О. Роговцов, В. І. Пехньо

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

## Хелатні комплекси мікроелементів кобальту, міді, марганцю, цинку як блокатори надходження радіонуклідів $^{90}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ в організм людини харчовим ланцюгом «ґрунт — рослина — тварина — людина»

### Ключові слова:

радіонукліди,  
радіоактивне забруднення,  
мікроелементи,  
рослини,  
сільськогосподарські тварини

Вивчено вплив хелатних комплексів мікроелементів (марганець, цинк, мідь, кобальт) з етилендіаміндіантарною кислотою на зменшення накопичення в рослинах та тваринах радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ . Доведено, що під дією комплексонатів у вегетативній масі та зерні рослин знижується накопичення  $^{137}\text{Cs}$  у 1,6–2,8 рази і  $^{90}\text{Sr}$  — у 1,4–1,6 рази. При цьому збільшується врожайність рослин на 17–38 %. Обробка рослин комплексонатами мікроелементів позитивно впливає на їхню якість, збільшуючи накопичення мікроелементів, протеїну, жиру, клітковини та цукрів. Додавання комплексонатів цинк-марганець і кобальт-мідь до раціону корів у кількостях, компенсуючих природну нестачу мікроелементів, зумовлювало зменшення накопичення  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  в молоці та м'ясі майже у 2 рази. Комплексонати мікроелементів, що використовувалися в годівлі молочних корів, сприяли збільшенню їхніх надоїв, покращенню якості молока за рахунок вмісту жиру, білка і самих мікроелементів.

### Вступ

Сьогодні вважається, що атомна енергетика є найбільш дешевою і безпечною галуззю, яка вимагає високу культуру виробництва, тому поширена у високотехнологічних країнах. Однак є людські і природні фактори, що призводять до «чорнобилів» та «фукусім» з негативними наслідками, які тривають десятиліттями, а головне, поширюються тією чи іншою мірою на всіх мешканців Землі, у тому числі й через харчовий ланцюг «рослина — тварина — людина». У період масових випробувань атомної зброї і зростання на всій планеті радіаційного фону найбільше страждатиме від радіоактивних речовин аграрна сфера за рахунок споживання населенням забруднених радіонуклідами продуктів харчування (рис. 1).

У цьому аспекті Україна не є виключенням. Адже після аварії на Чорнобильській АЕС майже вся її територія (особливо зона Українського Полісся) забруднена радіонуклідами —  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  та ін. І хоча радіаційна обстановка за три десятиліття після аварії значно покращилася як за рахунок процесів автореабілітації, так і цілеспрямованих контрзаходів, вона ще далека до доаварійної. Крім того, в Україні працюють чотири АЕС, на яких задіяні 15 ядерних реакторів, а також низка підприємств з їхнього обслуговування. За запасами урану Україна посідає перше місце в Європі [1, 2]. Україну оточує понад 160 діючих ядерних енергоблоків АЕС країн Західної та Східної Європи, можливість аварій на яких зведена до мінімуму, але не виключена повністю. Після початку війни з Російською Федерацією з боку держави-терориста є

© О. К. Трунова, О. С. Бережницька, О. О. Роговцов, В. І. Пехньо, 2023

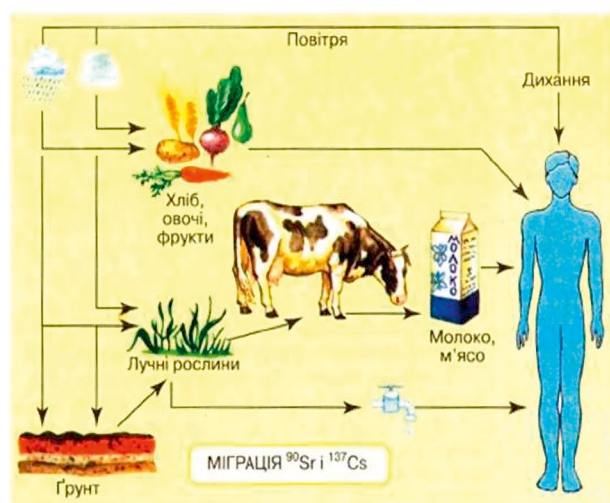


Рис. 1. Схема надходження радіоактивних  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  в організм людини через харчовий ланцюг «рослина — тварина — людина»

загрози ядерного тероризму, прояви ядерного шантажу до ядерних енергоблоків України та країн НАТО, що може призвести до великомасштабної катастрофи. Тому питання створення комплексних заходів, спрямованих на мінімізацію надходження радіонуклідів із забрудненого ґрунту в першу ланку харчового ланцюга — рослину — сьогодні і мабуть у найближчі десятиліття є актуальним завданням.

На забруднених радіонуклідами територіях у ґрунтах, рослинах і, відповідно, кормах і продукції рослинництва та тваринництва не вистачає багатьох біогенно важливих мікроелементів — йоду, цинку, марганцю, кобальту, міді, фтору, літію, бору та деяких інших. Це є причиною широкого розповсюдження специфічних захворювань рослин, тварин та людей, що відомі під загальною назвою гіпомікроелементозів (різні форми хлорозів, розетковість листків, дрібнолисточковість у рослин; гіпокобальтоз, гіпокупероз, кератоз, аліментарна анемія у тварини і людини) [3, 4]. Відомо, що деякі мікроелементи, у тому числі  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , мають радіопротекторні властивості, а деякі з них можуть впливати на надходження радіонуклідів у рослини й організм тварин [3, 5]. Враховуючи ситуацію, що склалася з мікроелементами в забруднених радіонуклідами регіонах України, а також можливу їхню роль у протирадіаційному захисті живих організмів, можна передбачати їхню особливу роль у зоні впливу аварії [6].

Радіочутливість більшості видів рослин досить висока, тому шкода від накопичення рослинами радіонуклідів та їхній подальший транспорт харчовими ланцюгами до тварини і людини є значно більш важ-

ливою проблемою, ніж радіаційне ураження власне рослин. Тому захисна роль чинників, що зменшують надходження радіонуклідів у рослини, стає більш важливим елементом протирадіаційного захисту, ніж роль радіопротекторів. В основі зменшення надходження радіонуклідів у рослини та організм тварин лежать складні конкурентні взаємодії, що виникають між мікроелементами та радіонуклідами. Для зменшення ступеня надходження радіонуклідів у рослини необхідним є посилення надходження в рослини біогенних металів — антагоністів радіонуклідів, які можуть протистояти в засвоєнні радіоактивних ізотопів. Антагоністами до  $^{90}\text{Sr}$  виступають такі мікроелементи, як залізо, кадмій, літій, а до  $^{137}\text{Cs}$  — мідь, кобальт, марганець [7]. Саме ці мікроелементи впливають на зменшення надходження радіонуклідів до рослин.

Для зменшення надходження радіонуклідів у сільськогосподарські рослини та тварини, як правило, використовуються неорганічні солі мікроелементів (насамперед сульфати) [8, 9]. Але значно більш ефективними у зниженні накопичення радіонуклідів у продукції рослинництва та тваринництва порівняно з їхніми неорганічними солями є хелатні комплекси мікроелементів на основі амінополікарбонових кислот (комплексонів) [8–16]. Аналіз наукової літератури показує, що обробка різноманітних рослин розчинами комплексонатів або додавання останніх у корм тварин сприяє зниженню питомої радіоактивності як  $^{137}\text{Cs}$ , так і  $^{90}\text{Sr}$  у декілька разів. Таким чином, деякі мікроелементи можуть перешкоджати переходу радіонуклідів як з ґрунту в рослини, так і з рослин (кормів) в організм тварин, зменшуючи таким чином їхнє накопичення в продукції рослинництва та тваринництва. Мікроелементи можуть впливати на окремі сторони метаболізму як у рослин, так і тварин, підвищуючи активність металовмісних ферментів і проникність мембран.

В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України розроблено технологію одержання хелатних мікродобрив і кормових добавок на основі моно- та гетерометалічних комплексів мікроелементів ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) з біологічно активним комплексом (етилендіаміндіантарною кислотою — EDDS) (рис. 2, а). Попередніми дослідженнями встановлено, що комплекси добре розчинні у воді, що дозволяє їм існувати у формі, яка легко засвоюється рослинами та тваринами. Це дає змогу підтримувати в організмах необхідний елементний баланс за рахунок уведення дозованої

кількості препаратів у ґрунт, на листову поверхню рослин або за допомогою замочування насіння. Для тварин препарат додається в корм або в питну воду, що виключає застосування ін'єкцій і таким чином запобігає стресу тварин. На відміну від мікродобрив та кормових добавок, що традиційно застосовуються в сільському господарстві, діючим компонентом яких є тільки іон біологічно активного мікроелемента, а органічна частина сполук відіграє тільки транспортну роль, розроблені нами комплекси містять у своєму складі як мікроелементи, так і біологічно активний комплексон, який під час фотолізу в зеленому листі чи метаболізму в живому організмі розкладається на сім незамінних амінокислот (рис. 2, б). Усе це обумовлює екологічну чистоту та нешкідливість препаратів.

Дослідження впливу EDDS та її комплексів з 3-d металами на гостру токсичність показали, що відповідно до гігієнічної класифікації Л. І. Медведя всі сполуки належать до малотоксичних речовин ( $LD_{50} = 5200-7000$  мг/кг) із слабо вираженими кумулятивними та шкірно-резорбтивними властивостями і подразнюючою дією.

Проведено випробування комплексів у різних ґрунтово-кліматичних зонах України на різних сільськогосподарських культурах як мікродобрив та у птахівництві й тваринництві як кормових добавок. Встановлено, що під дією комплексонатів збільшується врожайність рослин (25–70 %), поліпшується якість кормової маси та зерна, підвищується нектароутворення до 40 %. У тваринництві (птаківництво, велика рогата худоба, свинарство, вівчарство, хутрове звірівництво та ін.) застосування препаратів

шляхом додавання в їжу у вигляді водних розчинів виліковує анемію, попереджує різні функціональні порушення, значно підвищує імунітет і поліпшує якість хутра та вовни [17–23].

Мета роботи полягає в дослідженні впливу фізіологічно активних хелатних комплексів мікроелементів  $Zn^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$  на основі EDDS на перехід радіонуклідів  $^{90}Sr$  та  $^{137}Cs$  із ґрунту в рослини та з кормами в організм тварин, а також на їхню ефективність в умовах забруднених радіонуклідами територій.

### Матеріали, методи та методика дослідження

Ефективність комплексонатів мікроелементів визначалася в умовах польових експериментів на забруднених радіонуклідами ґрунтах Житомирської області (Червоноармійський та Народичанський райони) на різноманітних сільськогосподарських рослинах (пшениця, жито, овес, кукурудза, люпин, ріпак, конюшина та ін.). Досліди закладали на дерново-підзолистих ґрунтах у чотириразовій повторності. Рівень радіонуклідного забруднення ґрунту за  $^{137}Cs$  становив  $402$  кБк/м<sup>2</sup> і за  $^{90}Sr$   $30,3$  кБк/м<sup>2</sup>. Дослідні об'єкти були поділені на три групи. Рослини першої контрольної групи зрошувалися водою, другої дослідної групи — солями мікроелементів, третьої дослідної групи — комплексонатами мікроелементів. Обробку рослин проводили в період бутонізації або фази кущіння позакореневим внесенням препаратів з концентраціями по металу  $0,05-0,07$  мас. %. Проводився облік урожайності й визначалася кількість радіонуклідів у соломі та зерні рослин. Вміст мікроелементів у рослинах визначали методом атомно-

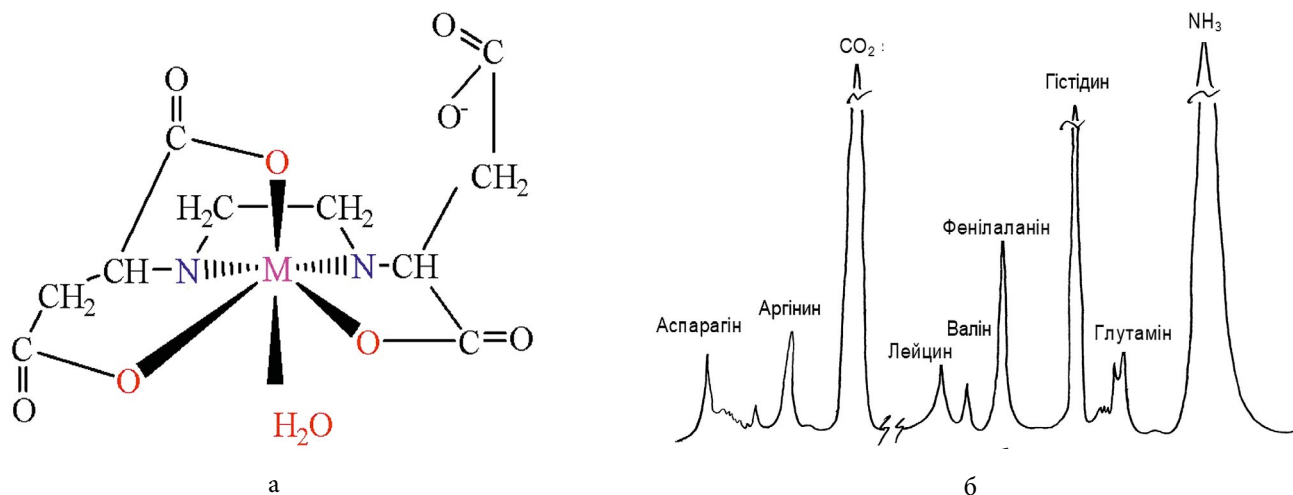


Рис. 2. Будова комплексів 3-d металів з EDDS (а) та хроматограма продуктів фотолізу металокомплексів (б)

адсорбційної спектрофотометрії на приладі ААС-30. Радіоактивність зразків на вміст  $^{137}\text{Cs}$  визначали на приладі РУБ-01-П6, радіоактивність  $^{90}\text{Sr}$  — радіохімічним методом.

Дослідження з вивчення ефективності використання комплексонатів мікроелементів на молочну продуктивність корів, якість їхнього молока та перехід радіонуклідів із раціону в молоко тварин проводили спільно з Національним університетом біоресурсів і природокористування України. Було сформовано три групи корів у віці 5–7 років по 5 корів у кожній. Перша група — контроль — знаходилася на господарському раціоні, що складався з 50 кг зеленої маси та 2 кг комбікорму. Двом іншим групам з комбікормом давали гетерометалічні комплексонати  $\text{CoCuEDDS}$  та  $\text{ZnMnEDDS}$ . Вихідна концентрація іонів  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині становила 1,96 і 21,14,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  21,7 і 18,3 г/л відповідно. Щоденна додаткова доза  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  становила 0,6 і 6 мг,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  по 30 мг. Через кожні 5 днів відбиралися зразки молока для визначення концентрації  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у молоці. Вміст  $^{137}\text{Cs}$  у молоці визначали методом гамма-спектрометрії на приладі СЕГ-0,5,  $^{90}\text{Sr}$  — після підготовки зразків (озолення) на приладі РІ-БГ. Коефіцієнти переходу  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  із раціону в молоко корів визначали з відношення питомої активності молока певного радіонукліда до радіоактивності раціону.

#### Вплив комплексонатів мікроелементів на продуктивність рослин та накопичення $^{137}\text{Cs}$ і $^{90}\text{Sr}$

Дані щодо впливу комплексонатів марганцю та цинку на врожайність люпину та ріпаку наведено в табл. 1. З даних таблиці випливає, що під час обробки рослин розчинами комплексонатів відбува-

ється значне збільшення продуктивності обох культур. Так, урожай соломи обох рослин під впливом комплексонатів зріс на 17–36 %, а зерна на 16–38 %. При цьому більшу ефективність виявив гетерометалічний комплексонат  $\text{MnZnEDDS}$ . Під час обробки розчинами комплексонатів пшениці та жита також було зафіксоване збільшення продуктивності обох культур: урожай пшениці виріс на 17,6 %, а жита на 18,1 %. Сульфати марганцю і цинку виявилися в цьому плані менш ефективними.

Результати дослідів свідчать, що позакореневе підживлення люпину та ріпаку комплексами мікроелементів цинку та марганцю сприяє зниженню вмісту  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  в їхній вегетативній масі (табл. 2).

Як видно з даних табл. 2, активність  $^{137}\text{Cs}$  зеленої маси люпину та ріпаку в контролі становила 671 та 296 Бк/кг відповідно. За умов використання розчинів сульфатів марганцю і цинку накопичення  $^{137}\text{Cs}$  в рослинах зменшувалось більш як в 1,5 раза (з люпином в 1,6 і з ріпаком в 1,9 раза). За умов обробки рослин розчинами моно- та гетерометалічних комплексонатів вміст  $^{137}\text{Cs}$  становив лише ~330 і 260 Бк/кг для люпину та ~135 і 107 Бк/кг для ріпаку. Тобто монометалічні комплекси мікроелементів сприяли зниженню питомої активності радіоцезію більш як удвічі (з люпином у 2,1 і з ріпаком у 2,2 раза), а під дією гетерометалічного комплексу  $\text{MnZnEDDS}$  коефіцієнт накопичення  $^{137}\text{Cs}$  зменшився в люпині у 2,6, у ріпаку у 2,8 раза.

Результати дії мікроелементів на накопичення в рослинах  $^{90}\text{Sr}$  відрізнялися насамперед високими коефіцієнтами накопичення ( $K_n$ ) радіонукліда: у дослідях з люпином  $K_n$  досяг 4,33, з ріпаком 3,67. При застосуванні комплексонатів питома активність радіостронцію у вегетативній масі зменшувалась майже

Таблиця 1. Урожай вегетативної маси та зерна люпину та ріпаку при позакореновому підживленні комплексонатами  $\text{MnEDDS}$ ,  $\text{ZnEDDS}$  та  $\text{MnZnEDDS}$

Варіант	Люпин				Ріпак			
	солома		зерно		солома		зерно	
	ц/га	%	ц/га	%	ц/га	%	ц/га	%
Контроль	11,2 ± 0,7	100	13,5 ± 0,8	100	5,7 ± 0,3	100	6,8 ± 0,3	100
$\text{MnSO}_4$	12,3 ± 0,6	110	14,3 ± 0,7	106	5,6 ± 0,3	98	7,2 ± 0,4	106
$\text{ZnSO}_4$	12,5 ± 0,5	111	14,6 ± 0,6	108	6,0 ± 0,4	105	7,4 ± 0,4	109
$\text{MnEDDS}$	13,7 ± 0,6	122	15,8 ± 0,6	117	6,7 ± 0,3	117	7,9 ± 0,3	116
$\text{ZnEDDS}$	13,5 ± 0,7	121	15,6 ± 0,7	115	6,7 ± 0,4	117	8,3 ± 0,7	122
$\text{MnZnEDDS}$	14,5 ± 0,8	129	16,7 ± 0,6	124	7,8 ± 0,2	136	9,4 ± 0,4	138

Таблиця 2. Вплив комплексонатів мікроелементів на накопичення  $^{137}\text{Cs}$  у вегетативній масі (соломі) люпину та ріпаку

Варіант	Люпин				Ріпак			
	$^{137}\text{Cs}$		$^{90}\text{Sr}$		$^{137}\text{Cs}$		$^{90}\text{Sr}$	
	Бк/кг	$K_n$	Бк/кг	$K_n$	Бк/кг	$K_n$	Бк/кг	$K_n$
Контроль	671 ± 56	1,16	26 ± 4	4,33	296 ± 29	0,51	22 ± 4	3,67
ZnSO <sub>4</sub>	417 ± 35	0,72	22 ± 4	3,67	155 ± 17	0,27	20 ± 4	3,33
MnSO <sub>4</sub>	463 ± 39	0,80	24 ± 4	4,00	144 ± 19	0,25	20 ± 4	3,33
ZnEDDS	327 ± 56	0,56	–	–	134 ± 18	0,23	17 ± 4	3,13
MnEDDS	339 ± 57	0,71	22 ± 4	3,37	138 ± 21	0,32	16 ± 2	3,17
MnZnEDDS	260 ± 35	0,45	19 ± 3	3,17	107 ± 17	0,18	14 ± 2	2,33

у 2 рази (див. табл. 2). Найбільш ефективною сполукою, яка більш за все сприяла зменшенню акумуляції  $^{90}\text{Sr}$  в рослинах виявився гетерометалічний комплекс MnZnEDDS. Під його дією накопичення радіонукліда у вегетативній масі люпину та ріпаку зменшувалося на 37 та 58 % відповідно.

Досить високу радіоблокуючу дію показали комплексонати на основі мікроелементів міді та кобальту. Досліди проводились на посівах вівса. Проведення радіометричного аналізу проб на вміст  $^{137}\text{Cs}$  показало, що обприскування рослин комплексонатами мікроелементів сприяє суттєвому зниженню питомої радіоактивності зразків. Так, у разі обприскування посівів вівса монометалічними комплексонатами CoEDDS та CuEDDS спостерігалось зниження вмісту  $^{137}\text{Cs}$  у вегетативній масі вівса на 40,8 %, а за використання гетерокомплексонату CuCoEDDS вміст радіоактивного  $^{137}\text{Cs}$  в рослинах становив лише 8 % порівняно з контролем (рис. 3).

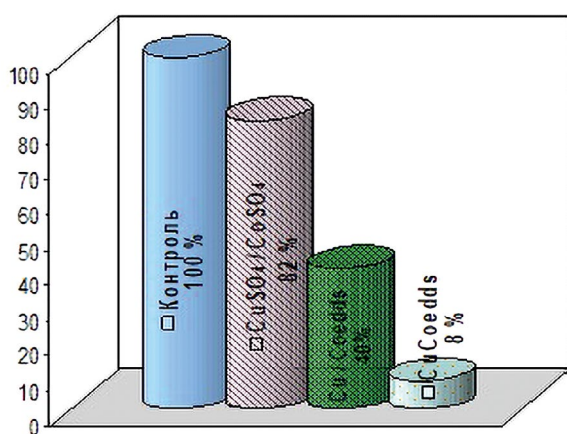


Рис. 3. Діаграма надходження радіоактивного  $^{137}\text{Cs}$  до рослин вівса під дією комплексонату CuCoEDDS

Слід зазначити, що за умов обробки рослин розчином CuCoEDDS урожайність вівса збільшилася на 27 %. При цьому в рослинах збільшився вміст мікроелементів:  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$  від 2,82 і 4,78 мг/кг у контролі до 7,30 і 12,72 мг/кг відповідно.

Позакореневе підживлення рослин розчинами комплексонатів мікроелементів сприяє активізації обмінних процесів у рослинах через фітогормони, ферменти, вітаміни, покращенню обмінних процесів у хлорофілах, що призводить до накопичення деяких метаболітів (сирого протеїну, сирого жиру, сирого клітковини, цукрів) у вегетативній масі та зерні рослин (табл. 3).

Отримані результати підтверджують думку про те, що один із механізмів зниження накопичення рослинами  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  під дією комплексонатів мікроелементів може бути зумовлений антагоністичною взаємодією мікроелемента і радіонукліда, з одного боку, а з іншого — непрямий ефект за рахунок стимуляції надходження в рослини макроелементів — його антагоністів, зокрема калію, кальцію і, можливо, деяких інших елементів, помітне збільшення кількості яких у рослинах виявлено після позакорневих обробок цинком, кобальтом і марганцем. Імовірно, ефект від застосування комплексонатів пов'язаний з кращим проникненням мікроелемента через клітинні мембрани, здатністю безпосередньо включатися в молекулярні структури ферментативних систем, минаючи багато транспортних ланцюгів.

### Вплив комплексонатів мікроелементів на перехід радіонуклідів у молоко корів

Протягом трьох років нами проводились дослідження з вивчення впливу хелатних комплексів мі-

**Таблиця 3. Вплив позакореневого внесення комплексів MnEDDS, ZnEDDS, MnZnEDDS на накопичення деяких метаболітів у соломі та зерні ріпаку, г/кг**

Варіант	Сирий протеїн		Сирий жир		Сира клітковина		Цукри	
	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно
Контроль	18,4 ± 7	169 ± 17	6,3 ± 0,5	353 ± 5	25,4 ± 1,8	109 ± 9	16,3 ± 0,7	35,4 ± 1,2
MnSO <sub>4</sub>	17,7 ± 8	179 ± 18	6,2 ± 0,4	374 ± 5	24,7 ± 1,7	95 ± 8	15,5 ± 0,7	37,6 ± 1,5
ZnSO <sub>4</sub>	20,4 ± 7	182 ± 14	6,6 ± 0,4	330 ± 4	23,8 ± 2,0	121 ± 10	17,2 ± 0,6	33,7 ± 1,0
MnEDDS	20,0 ± 7	178 ± 16	6,6 ± 0,5	376 ± 5	25,7 ± 2,2	122 ± 9	16,9 ± 1,1	37,7 ± 1,4
ZnEDDS	21,7 ± 7	175 ± 15	6,8 ± 0,4	342 ± 4	27,9 ± 2,1	128 ± 8	17,2 ± 1,0	38,8 ± 2,0
MnZnEDDS	22,6 ± 8	190 ± 15	6,8 ± 0,5	390 ± 4	28,6 ± 1,7	129 ± 10	18,0 ± 1,0	40,2 ± 1,7

кроелементів на продуктивність корів, якість їхньої продукції, перехід <sup>137</sup>Cs і <sup>90</sup>Sr із раціону в молоко. На початку дослідження було визначено, що вміст <sup>137</sup>Cs в раціоні корів був вищим допустимих рівнів (10 000 Бк) і становив 60 400 Бк. Питома радіоактивність молока трьох груп корів на початку дослідження була високою і становила ~524 Бк/л. У молоці корів контрольної групи протягом дослідження вона практично не змінилася і в кінці експерименту становила 526 Бк/л. Суттєве зниження питомої радіоактивності молока відзначалося в корів другої та третьої дослідних груп у результаті введення в їхні раціони комплексонатів CuCoEDDS та MnZnEDDS. В обох дослідних групах тварин, уже починаючи з п'ятої доби, відзначалося зменшення вмісту <sup>137</sup>Cs, яке на сьому добу прогресивно знижувалося до кінця дослідження. На кінець дослідження питома активність молока цих корів була 264 і 253 Бк/л, що у два рази менше, ніж у молоці корів контрольної групи (рис. 4).

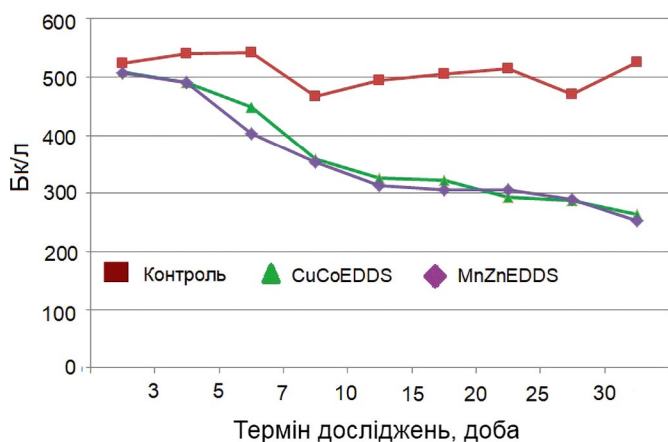


Рис. 4. Вплив комплексонатів мікроелементів на динаміку питомої активності <sup>137</sup>Cs у молоці корів

Отже, можна однозначно стверджувати, що застосування комплексонатів, незалежно від їхнього складу, привело до зниження коефіцієнтів переходу (Кп) радіоцезію з раціону в молоко з 45 до 22 % порівняно з контрольною групою. З виходом корів на пасовище вже на 60-ту добу експерименту підготувля корів комплексонатами мікроелементів сприяла зменшенню радіоактивності молока корів за <sup>137</sup>Cs з 76,5 Бк/л (контрольна група) до 65,9 (друга група) та 62,6 Бк/л (третья група) відповідно, тобто на 14 і 18 %. Відповідно Кп <sup>137</sup>Cs із раціону в молоко дорівнювали 0,72 і 0,67 %. На 90-ту добу досліджень питома активність молока корів другої та третьої груп за <sup>137</sup>Cs у порівнянні з контролем знизилась у 1,7 та 2,0 раза відповідно. Так, якщо вміст <sup>137</sup>Cs у молоці тварин контрольної групи становив 175,3 Бк/л, то в молоці корів другої та третьої груп був 104,9 та 87,0 Бк/л, що менше в порівнянні з контрольною групою на 70,4 та 88,3 Бк/л відповідно. Кп <sup>137</sup>Cs в молоко корів у дослідних групах становили 0,86 % (контрольна група), 0,51 % (друга група), 0,42 % (третья група) на 1 л надходження з раціоном.

Уведення в раціон корів комплексонатів мікроелементів сприяло зниженню радіоактивності молока за ізотопом <sup>90</sup>Sr на 34–35 %. У корів першої групи вміст <sup>90</sup>Sr у молоці становив 13,2 Бк/л, у корів другої групи — 8,6 Бк/л, у корів третьої групи — 8,8 Бк/л з відповідними Кп (Кп<sub>1</sub> = 0,12 %, Кп<sub>2</sub> = Кп<sub>3</sub> = 0,08 %).

Додавання до раціону корів комплексонатів мікроелементів призвело до підвищення кількості мікроелементів у молоці майже у 2–3 рази (табл. 4).

Мікроелементи активізують обмінні процеси в організмі тварин, що відображається в підвищенні продуктивності тварин корів та покращенні якості молока. Встановлено, що молочна продуктивність

Таблиця 4. Концентрація мікроелементів у молоці корів, мг/л

Група корів	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
1 (контроль)	0,09 ± 0,09	1,6 ± 0,1	0,1 ± 0,01	0,18 ± 0,005
2 (раціон + CoCuEDDS)	0,14 ± 0,02	2,93 ± 0,09	0,3 ± 0,016	0,22 ± 0,014
3 (раціон + ZnMnEDDS)	0,11 ± 0,02	4,6 ± 0,2	0,2 ± 0,012	0,48 ± 0,014

корів за умов використання комплексонатів мікроелементів зростала на 15–25 % (надої молока корів другої та третьої груп становили 9,7 кг, а в корів першої групи — 8 кг). Механізм позитивного впливу комплексонатів мікроелементів на лактаційну діяльність полягає в складному впливі на весь організм за допомогою нейрогуморальної та гормональної систем та підвищення активності ферментів. Під час вивчення зміни такого важливого показника як жирність молока було показано, що в разі застосування комплексонатів жирність молока після п'яти місяців експерименту збільшується в дослідній групі корів у порівнянні з контрольною в середньому на 3–5 %. Крім того, уведення в організм корів комплексонатів металів сприяло також збільшенню деяких імунних показників піддослідних корів: лейкоцитів — на 11, базофілів — на 44, паличкоядерних та сегментоядерних лейкоцитів — на 30 і 37, моноцитів — на 43 і 8 % відповідно. Ці дані показують, що під дією комплексонатів в організмах тварин активізуються обмінні процеси та покращується стан імунної системи [19, 23]. Спостереженнями також відзначено, що після 10-ї доби застосування комплексонатів піддослідні тварини виглядали більш активними, ніж контрольні. Помітними були зміни у стані шкіряного і волосяного покриву — шкіра виглядала більш еластичною, волосся блискучим.

### Висновки

Застосування хелатних комплексів мікроелементів (Zn<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) на основі EDDS значно підвищує врожайність кормових культур (люпин, овес, ріпак та ін.), при цьому в рослинах збільшується вміст сирих жирів, цукрів, протеїну і клітковини. Показано, що позакореневе підживлення рослин комплексонатами металів в умовах забруднення ґрунтів радіонуклідами зменшує накопичення у вегетативній масі та зерні <sup>137</sup>Cs в 1,5–2,0 рази і <sup>90</sup>Sr на 25–40 %. При цьому найбільшу ефективність виявляють гетерометалічні комплекси, у разі застосуванні яких накопичення радіонуклідів зменшувалось у 2,8 рази. Встановлено,

що внесення мікроелементів у формі комплексних сполук значно ефективніше за їхнє використання у вигляді водних розчинів неорганічних солей.

Використання комплексонатів металів з EDDS як кормових добавок для сільськогосподарських тварин зменшує кількість радіоактивних <sup>137</sup>Cs і <sup>90</sup>Sr в молоці тварин майже у 2 рази. Комплекси позитивно впливають на продуктивність молочних корів: підвищуються надої, збільшується кількість мікроелементів, жиру та білка в молоці, покращуються деякі імунні показники крові тварин.

### Список використаної літератури

1. Гудков І. М. Радіобіологія : підруч. для вищ. навч. закл. / І. М. Гудков. — Київ : НУБіП України, 2016. — 485 с.
2. Хмара Д. Експлуатація ядерних енергоблоків у понадпроектний термін. Світова практика і особливості процесу в Україні: дослідження Національного екологічного центру України / Д. Хмара. — 2010. — Режим доступу: <http://necu.org.ua/lifetime-extension201012>.
3. Гудков І. М. Сільськогосподарська радіобіологія / І. М. Гудков, М. М. Вінічук. — Житомир : Вид-во ДАУ, 2003. — 472 с.
4. Vinichuk M. M. Cesium (<sup>137</sup>Cs and <sup>133</sup>Cs) and Selected Metals in the Environment / M. M. Vinichuk, K. Rosén. — Science Publishing Group, 2015. — 102 p.
5. Гудков І. М. Вплив радіоактивного забруднення середовища природними і штучними радіонуклідами на наземні угруповання рослин та тварин / І. М. Гудков, А. Г. Кудяшева // Наук. вісн. НУБіП України. Серія «Біологія, біотехнологія, екологія». — 2017. — № 270. — С. 31–44.
6. Gunko N. V. Integrated assessment of the demographic state of radiologically contaminated areas of Ukraine / N. V. Gunko, N. V. Korotkova // Problemy Radiatsiinoi Medytsyny ta Radiobiologii. — 2020. — Vol. 25. — P. 204–219. — doi.org/10.33145/2304-8336-2020-25-204-219.
7. The role of trace elements in radiation protection of plants and animals on radionuclide contaminated territories of Poles'e / I. N. Gudkov, N. M. Lazarev, V. V. Grusha, V. N. Bidenko // Radiation biology. Radioecology. — 2011. — Vol. 51, № 1. — P. 33–40.

8. Груша В. В. Вплив позакореневого підживлення рослин мікроелементами на накопичення  $^{137}\text{Cs}$  / В. В. Груша, І. М. Гудков // *Наук. вісн. НАУ*. — 2003. — Т. 63. — С. 263–267.
9. Груша В. В. Вплив сполук Zn і Mn на зниження надходження радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  та продуктивність рослин / В. В. Груша, І. М. Гудков // *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія «Біологія»*. — 2008. — Вип. 24. — С. 149–151.
10. Vinichuk M. M. Translocation of some of the microelements within grain and straw of spring wheat of the Struna Mironovs'ka variety after foliar fertilization on soils contaminated by radionuclides / M. M. Vinichuk, Yu. N. Mandro // *Environmental sciences*. — 2021. — Vol. 7, № 34. — P. 167–174. — doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.7-34.28.
11. Long-term behavior of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the environment: case studies in Switzerland / J. A. Corcho-Alvarado, B. Balsiger, H. Sahli, [et al.] // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2016. — Vol. 160. — P. 54–63. — doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.027.
12. Radioactivity and Yield of Leguminous Fodder Crops in its Feeding by Complexonates of Microelements / V. Bidenko, V. Slavov, V. Trohumenko, L. Kalchyk // *Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality: scientific proceedings*. — Nitra : Slovak university of agriculture in Nitra. — 2016. — P. 30–34.
13. Bidenko V. M. Effectiveness of usage of salts and compounds of microelements in the growth of lupin on radioactive contaminated soils / V. M. Bidenko, L. A. Kalchuk, V. Z. Trochymenko // *Podilian Bulletin Agriculture Engineering Economics*. — 2019. — Vol. 1, no. 30. — P. 9–14. doi.org/10.37406/2706-9052-2019-1-1.
14. Changes in radioactivity of milk and productivity of cows when used in feeding complexonates of copper elements of copper, manganese, zinc / V. Bidenko, V. Trokhymenko, V. Antoniuk, P. Halytskyi // *Bulletin of Sumy National Agrarian University. The Series: Livestock*. — 2020. — Vol. 2, № 41. — P. 24–28. — doi.org/10.32845/bsnau.lvst.2020.2.4.
15. Вплив мікроелементів кобальту, міді, марганцю, цинку на мінеральний склад молока корів зони радіоактивного забруднення / В. М. Біденко, В. Ю. Мамченко, О. О. Лавринюк [та ін.] // *Таврійський наук. вісн. Серія «Сільськогосподарські науки»*. — 2022. — Вип. 123. — С. 159–166.
16. Продуктивність, якісний склад та радіоактивність молока корів при підгодівлі їх комплексонатами мікроелементів / В. М. Біденко, В. З. Трохименко, В. О. Маліцький [та ін.] // *Вісн. Сумського нац. аграрного ун-ту. Серія «Тваринництво»*. — 2021. — Т. 4, № 47. — С. 55–59.
17. Фотохимическая активность комплексов Mn(II) с этилендиаминдиантарной кислотой / Е. К. Трунова, А. А. Роговцов, Е. А. Мазуренко [та ін.] // *Укр. хим. журн.* — 2001. — Т. 67, № 1. — С. 7–11.
18. Мазуренко Е. А. Биологически активные комплексы на основе янтарной кислоты / Е. А. Мазуренко, Е. К. Трунова // *Укр. хим. журн.* — 2001. — Т. 67, № 7. — С. 24–32.
19. Ефективність позакореневого підживлення люпину та ріпаку комплексонатами мікроелементів у зниженні накопичення радіонуклідів та збільшення продуктивності рослин / І. М. Гудков, В. В. Груша, С. М. Грисюк [та ін.] // *Наук. вісн. НАУ*. — 2004. — № 79. — С. 233–238.
20. Шадчина Т. М. Антихлорозні властивості комплексонатів мікроелементів (заліза та міді) / Т. М. Шадчина, Г. О. Прядкина, О. К. Трунова // *Физиология и биохимия культурных растений*. — 2008. — Т. 40, № 5. — С. 435–440.
21. Встановлення ефективності використання комплексонатів мікроелементів з метою зниження накопичення  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у зеленій масі вики / В. М. Біденко, О. К. Трунова, Н. М. Кураченко, О. І. Шубенко // *Зб. наук. праць Вінницького держ. аграрного ун-ту*. — 2008. — Т. 2, № 34. — С. 100–104.
22. Трунова Е. К. Гетерометалльные комплексы Zn(II) и Mn(II) с биологически активным комплексом и их применение в сельском хозяйстве / Е. К. Трунова, А. С. Бережницкая, В. В. Груша // *Укр. хим. журн.* — 2004. — Т. 70, № 9. — С. 7–9.
23. Радіоекологічна та продуктивна оцінка застосування комплексонатів мікроелементів при вирощуванні кормових культур СТОВ «Полісся» Народницького району / В. М. Біденко, Н. М. Кураченко, О. К. Трунова, О. О. Лавренюк // *Вісн. Держ. агрокол. ун-ту (ДАУ)*. — 2008. — № 1. — С. 49–54.

**О. К. Trunova, O. S. Bereznytska, O. O. Rohovtsov, V. I. Pekhnyo**

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32/34, Academic Palladin Ave, Kyiv, Ukraine*

**Chelate complexes of microelements Co, Cu, Mn, Zn as blockers of the entry of radionuclides  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  into the human body through the “soil — plant — animal — human” food chain**



The influence of chelated complexes of trace elements (Mn, Zn, Cu, Co) with ethylenediaminedisuccinic acid on reducing the accumulation of radionuclides  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in plants and animals was studied. Foliar feeding of fodder plants (lupins, rapeseed, oats, clover, etc.) in the conditions of the Ukrainian Polissia on turf-podzolic soils contaminated with radionuclides, with aqueous solutions of complexonates of trace elements reduces the accumulation of  $^{137}\text{Cs}$  in the vegetative mass and grain by 1.6–2.8 times and  $^{90}\text{Sr}$  in 1.4–1.6 times. Compared with sulfates of microelements, complexonates have a much higher radio-blocking efficiency. Treatment of plants with microelement complexes increased the yield of vegetative mass and grain by 17–36 % and 16–38 %, respectively. At the same time, there is an improvement in their nutritional quality in plants, the content of some metabolites (crude protein, crude fat, crude fiber, sugars) increases by 30–35 %. Addition of zinc-manganese and cobalt-copper complexonates to the diet of cows in amounts compensating for the natural lack of trace elements led to a decrease in the accumulation of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in milk and meat by almost 2 times. At the same time, when using complexonates, an increase in the milk productivity of cows by 15–25 % and the content of fat, proteins, weighty components in the milk of cows, which characterize the quality of milk, by 2–3 % were noted. At the same time, some immune indicators of the animals increased: leukocytes — by 11 %, basophils — by 44 %, rod and segmented leukocytes — by 30 and 37 %, respectively, monocytes — by 43 %, which indicates an improvement in the state of their immune system. Probably, the effect of the use of complexonates is due to greater permeability of microelements through cell membranes and the ability to directly integrate into the molecular structures of enzymatic systems, bypassing many transport chains.

**Keywords:** radionuclides, radioactive pollution, trace elements, plants, farm animals.

## References

- Gudkov I. M. (2016). *Radibiologiya* [Radiobiology]. Kyiv: National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 485 p. (in Ukr.)
- Khmara D. (2015). [Operation of nuclear power units beyond the design period. Global practice and peculiarities of the process in Ukraine. The research of NECU2010]. Available at: <http://necu.org.ua/lifetime-extension201012>. (in Ukr.)
- Gudkov I. M., Vinnichuk M. M. (2003). *Silskogospodarska radibiologiya* [Agricultural radiobiology]. Zhytomyr: State Agroecological Academy of Ukraine, 472 p. (in Ukr.)
- Vinichuk M. M., Rosén K. (2015). *Cesium ( $^{137}\text{Cs}$  and  $^{133}\text{Cs}$ ) and selected metals in the environment*. New York: Science Publishing Group, 102 p.
- Gudkov I. M., Kudyasheva A. G. (2017). [Effect of radioactive contamination of environment by natural and manmade radionuclides on plants and animals terrestrial communities]. *Naukovyi visnyk NUBiP of Ukraine. Seriya: Biologiya, biotechnologiya, ekologiya* [Scientific Bulletin of National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Series: Biology, biotechnology, ecology], vol. 270, pp. 31–44. (in Ukr.)
- Gunko N. V., Korotkova N. V. (2020). Integrated assessment of the demographic state of radiologically contaminated areas of Ukraine. *Problemy Radiatsiinoi Medytsyny ta Radiobiologii* [Problems of Radiation Medicine and Radiobiology], vol. 25, pp. 204–219. doi.org/10.33145/2304-8336-2020-25-204-219.
- Gudkov I. N., Lazarev N. M., Grusha V. V., Bidenko V. N. (2011). The role of trace elements in radiation protection of plants and animals on radionuclide contaminated territories of Poles'e. *Radiation biology. Radioecology*, vol. 51, no.1, pp. 33–40.
- Grusha V. V., Gudkov I. N. (2003). [Influence of foliar fertilization of plants with trace elements on accumulation of  $^{137}\text{Cs}$ ]. *Naukovyi visnyk NAU* [Scientific Bulletin of NAU], vol. 63, pp. 263–267. (in Ukr.)
- Grusha V. V., Gudkov I. N. (2008). [Zn and Mn microelements action on the accumulation radionuclides  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  decreasing and on productivity of plants]. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series Biology*, vol. 24, pp. 149–151. (in Ukr.)
- Vinichuk M. M., Mandro Yu. N. (2021). Translocation of some of the microelements within grain and straw of spring wheat of the Struna Mironovs'ka variety after foliar fertilization on soils contaminated by radionuclides. *Environmental sciences*, vol. 34, no. 7, pp. 167–174. doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.7-34.28.
- Corcho-Alvarado J. A., Balsiger B., Sahli H., Astner M., Byrde F., Röllin S., Holzer R., Mosimann N., Wüthrich S., Jakob A., Burger M. (2016). Long-term behavior of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the environment: case studies in Switzerland. *Journal of environmental radioactivity*, vol. 160, pp. 54–63. doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.027.
- Bidenko V., Slavov V., Trohumenko V., Kalchuk L. (2016). *Radioactivity and yield of leguminous fodder crops in its feeding by complexonates of microelements. Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality: scientific proceedings*. Nitra: Slovak university of agriculture in Nitra, pp. 30–34.
- Bidenko V. M., Kalchuk L. A., Trochymenko V. Z. (2019). Effectiveness of usage of salts and compounds of micro-

- elements in the growth of lupin on radioactive contaminated soils. *Podilian Bulletin: Agriculture Engineering Economics*, vol. 30, no. 1, pp. 9–14. doi.org/10.37406/2706-9052-2019-1-1.
14. Bidenko V., Trokhymenko V., Antoniuk V., Halytskyi P. (2020). Changes in radioactivity of milk and productivity of cows when used in feeding complexonates of copper elements of copper, manganese, zinc. *Bulletin of Sumy National Agrarian University. The Series: Livestock*, vol. 41, no. 2, pp. 24–28. doi.org/10.32845/bsnau.lvst.2020.2.4.
  15. Bidenko V. M., Mamchenko V. Yu., Lavrynyuk O. O., Abramova A. K., Gurskyi E. H. (2022). [The influence of trace elements cobalt, copper, manganese, zinc on the mineral composition of milk of cows in the zone of radioactive contamination]. *Tavriiskyyi naukovyi visnyk. Ser. Silskogospodarski nauky* [Taurian Scientific Bulletin. Series: Agricultural sciences], vol. 123, pp. 159–166. (in Ukr.)
  16. Bidenko V. M., Trokhymenko V. Z., Malitskyi V. O., Malitska A. S., Deineka M. V., Peshkova N. O. (2021). [Productivity, qualitative composition and radioactivity of milk of cows when feeding them with microelement complexes]. *Visnyk Sumskogo natsionalnogo universytetu. Seriya Tvarynyntstvo* [Bulletin of Sumy National Agrarian University. The series: Livestock], vol. 47, no. 4, pp. 55–59. (in Ukr.)
  17. Trunova E., Rogovtsov A., Mazurenko E., Shtemenko N., Makotrik T. (2001). [Photochemical activity of complexes of Mn(II) with ethylenediaminedisuccinic acid]. *Ukrainskiy Khimicheskyy Zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], vol. 67, no. 1, pp. 7–11. (in Rus.)
  18. Mazurenko E. A., Trunova E. K. (2001). [Biologically active complexes based on succinic acid]. *Ukrainskiy Khimicheskyy Zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], vol. 67, no. 7, pp. 24–32. (in Rus.)
  19. Gudkov I. M., Grusha V. V., Grysyuk S. M., Trunova O. K., Rogovtsov O. O. (2004). [Effectiveness of foliar fertilization of lupine and rapeseed with trace elements complexonates in reducing the accumulation of radionuclides and increasing plant productivity]. *Naukovyi visnyk NAU* [Scientific Bulletin of NAU], vol. 790, pp. 233–238. (in Ukr.)
  20. Shadchyna T. M., Priadkina G. O., Trunova O. K. (2008). [Antichlorosis properties of microelement complexes (iron and copper)]. *Physiologiya i Biokhimiya kulturnykh rastenyi* [Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants], vol. 40, no. 5, pp. 435–440. (in Ukr.)
  21. Bidenko V. M., Trunova O. K., Kurachenko N. M., Shubenko O. I. (2008). [The effectiveness of the use of trace elements complexonates in order to reduce the accumulation of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the green mass of vetch]. *Zbirnyk naukovykh prats Vinnytskoho Derzhavnoho Agrarnoho Universytetu* [Collection of scientific works of Vinnytsia State Agrarian University], vol. 34, no. 2, pp. 100–104. (in Ukr.)
  22. Berehnytska O. S., Trunova E. K., Makotrik T. A., Grusha V. V. (2004). [Heterometal complexes of Zn(II) and Mn(II) with biological active complexones]. *Ukrainskiy Khimicheskyy Zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], vol. 70, no. 9, pp. 7–9. (in Ukr.)
  23. Bidenko V. M., Kurachenko N. M., Trunova O. K., Lavreniuk O. O., Osadcha O. V. (2008) [Radio-ecological and productive assessment of the use of microelement complexes in the cultivation of fodder crops of the “Polissia” STOV of the Narodnytsky District]. *Visnyk Derzhavnoho Agroekologichnoho Universytetu* [Bulletin of the State Agroecological University], vol. 1, pp. 49–54. (in Ukr.)

Надійшла 16.10.2023

Received 16.10.2023