



УДК 574.24

ТРАНСЛОКАЦИЯ МЕДИ, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ТКАНИ ОВСА ПОСЕВНОГО (*AVENA SATIVA* L., 1753)



А. С. Петухов, Н. А. Хритохин, Г. А. Петухова, А. А. Кудрявцев

Петухов Александр Сергеевич, студент Института химии, Тюменский государственный университет, revo251@mail.ru

Хритохин Николай Александрович, кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии Института химии, Тюменский государственный университет, kna@utmn.ru

Петухова Галина Александровна, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и генетики Института биологии, Тюменский государственный университет, gpetuhova1@mail.ru

Кудрявцев Александр Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры органической и экологической химии Института химии, Тюменский государственный университет, kudrphys55@mail.ru

Работа посвящена изучению содержания Cu, Zn, Fe и Mn в тканях овса при модельном загрязнении двух типов почв. Было установлено, что в минеральной почве после выращивания овса содержание Cu гораздо выше, чем Zn. При совместном внесении Cu и Zn, а также Fe и Mn был зафиксирован попарный антагонизм элементов в минеральной почве и тканях овса. В тканях овса Cu и Mn аккумулируются интенсивнее, чем Zn и Fe. Выращивание овса посевного на равнозагрязненной органогенной и минеральной почвах привело к большему накоплению Cu, Zn, Fe, Mn в тканях растений в эксперименте с минеральной почвой. Особенно высокое содержание Cu, Zn, Fe и Mn было обнаружено в подземной части растений.

Ключевые слова: тяжелые металлы, медь, цинк, железо, марганец, транслокация, овес посевной.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70

На сегодняшний день техногенная деятельность человека привела к выбросам в природу больших количеств тяжелых металлов (ТМ), что является актуальной экологической проблемой [1]. Наиболее вероятные источники загрязнения – сточные воды промышленных предприятий черной и цветной металлургии и населенных пунктов, отвалы рудников, пестициды и минеральные удобрения [2]. Независимо от способа поступления тяжелых металлов загрязнение почвы сказывается на урожаях сельскохозяйственных культур. Из литературы известно пагубное воздействие ТМ на растения [3].

Уровень накопления металлов в почвах зависит от химического состава почвообразующих пород, pH почвы, содержания гумуса, восстановительной и поглощающей емкости почв [4].

Из-за незначительного содержания органического вещества, связывающего тяжелые металлы в комплексные соединения, накопление тяжелых металлов в минеральной почве не так выражено, как в органогенной почве.

Химические элементы медь, цинк, железо и марганец, с одной стороны, являются компонентами загрязнения окружающей среды и по данным литературы [5] негативно влияют на жизнедеятельность растений. С другой стороны, они выполняют ряд биохимических функций в растительных организмах и являются важными микроэлементами [6, 7]. Поэтому изучение содержания Cu, Zn, Fe и Mn в растениях представляет большой интерес. Однако изучать механизмы транслокации всех элементов, присутствующих в почвах, учитывая комплексный характер техногенного загрязнения, – слишком сложная многопараметрическая задача. В связи с этим необходима постановка модельного эксперимента с использованием ограниченного количества элементов-поллютантов.

Материал и методы

Материалом для исследований стали проростки овса посевного (*Avena sativa* L., 1753). В качестве поллютантов были выбраны Cu, Zn, Fe, Mn в виде сульфатов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Уровень загрязнения был выбран на отметке в 2 ПДК по валовому содержанию соответствующих металлов в почве для Cu, Zn и Mn [8]. В связи с отсутствием нормативов по содержанию Fe в почве было решено использовать его в количестве, равном количеству вносимого Mn (3000 мг/кг).

В лабораторных условиях использовались два типа почв: органогенная (питательная торфяная смесь) и минеральная (чистый речной песок). Соответствующие соли, находившиеся в виде порошка, перемешивали с почвой, а затем высевали в нее семена овса. Были поставлены контрольный вариант без загрязнения почвы, моноопыты O1 – Cu или Mn, O2 – Zn или Fe и вариант комбинированного действия – Cu+Zn или Fe+Mn. Концентрации вносимых загрязнителей представлены в таблице.



Концентрации вносимых загрязнителей в модельных экспериментах

Тип почвы	Вариант опыта	Модельное загрязнение, мг/кг			
		Эксперимент I		Эксперимент II	
		Cu	Zn	Mn	Fe
Органогенная	К	–	–	–	–
	O1	110	–	3000	–
	O2	–	200	–	3000
	O3	110	200	3000	3000
Минеральная	К	–	–	–	–
	O1	110	–	3000	–
	O2	–	200	–	3000
	O3	110	200	3000	3000

Каждый вариант состоял из 10 параллелей, в каждой параллели использовалось 30 растений, эксперимент длился две недели. Определили содержание металлов в золе растений и семян методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии с электротермической и пламенной атомизацией пробы. Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр «Спираль-17» и «СонгАА-700». Учитывая зольность, пересчитывали содержание указанных металлов на воздушно-сухую массу. В почвах определяли водорастворимую форму, подвижную (экстракция ацетатно-аммонийным буфером, pH=4,8) и валовое содержание ионов тяжелых металлов (экстракция 5М азотной кислотой из золы почвы) в соответствии с методиками [9–11]. Проводили стандартную статистическую обработку результатов с использованием программы Statistica 10.

Результаты и их обсуждение

Песчаная почва, использованная для проведения эксперимента, практически не содержит водоизвлекаемых ионов Cu, а количество ионов Zn не превышает 0,4 мг/кг, что существенно меньше уровня модельного загрязнения.

Несмотря на одинаковое начальное количество металлов в почве в моноопыте (O1 – Cu и O2 – Zn) и комбинированном варианте, по окончании эксперимента наблюдались заметные различия (рис. 1, а, б). Так, уровень содержания подвижной формы меди в варианте O1 оказался в 3,5 раза больше, чем в варианте O3: 28 мг/кг против 8 мг/кг соответственно. Для обеих форм Zn в песчаной почве наблюдалась аналогичная картина (см. рис. 1, б), но снижение его содержания в O3 было гораздо меньше – 15% для подвижной и около 30% для водорастворимой формы. Это можно объяснить антагонистическим действием Cu и Zn в условиях ионообменных процессов в

минеральной почве, причем, судя по полученным данным, цинк снижает подвижность меди в почве. Меньшее содержание обеих форм Zn, по сравнению с содержанием Cu, в конце эксперимента в минеральной почве в некоторой степени может быть обусловлено его большей транслокацией в ткани овса.

Антагонистическое взаимодействие в минеральной почве было выявлено и в паре Fe/Mn: содержание водорастворимой и подвижной формы Mn в варианте O3 (Fe+Mn) было в 2 раза снижено относительно моноопыта (см. рис. 1 в, г). В свою очередь, существенного уменьшения содержания Fe в комбинированном варианте опыта не наблюдалось, что указывает на снижение подвижности Mn в почве за счет влияния Fe. Об антагонизме этих элементов известно из литературы [12]. Стоит отметить, что содержание водорастворимой формы Mn было больше, чем Fe, что обусловлено разной растворимостью их сульфатов. Использование ацетатно-аммонийного буфера существенно повышало количество экстрагируемого железа, что объясняется хорошей растворимостью железа в ацетатной среде.

Содержание водорастворимой и подвижной форм Mn в органогенной почве в вариантах комбинированного действия было больше, чем в моноопыте O1. Схожие результаты были получены и по валовому содержанию Fe. Приходится признать, что, по всей видимости, антагонизм Fe и Mn присущ только экспериментам с минеральной почвой. Отсутствие антагонизма в условиях органогенной почвы может быть объяснено тем, что сродство Fe и Mn к гумусовым кислотам существенно отличается и их конкуренция в комплексообразовании не характерна.

Корни растений, поглощая воду и минеральные вещества, также вместе с ними могут потре-

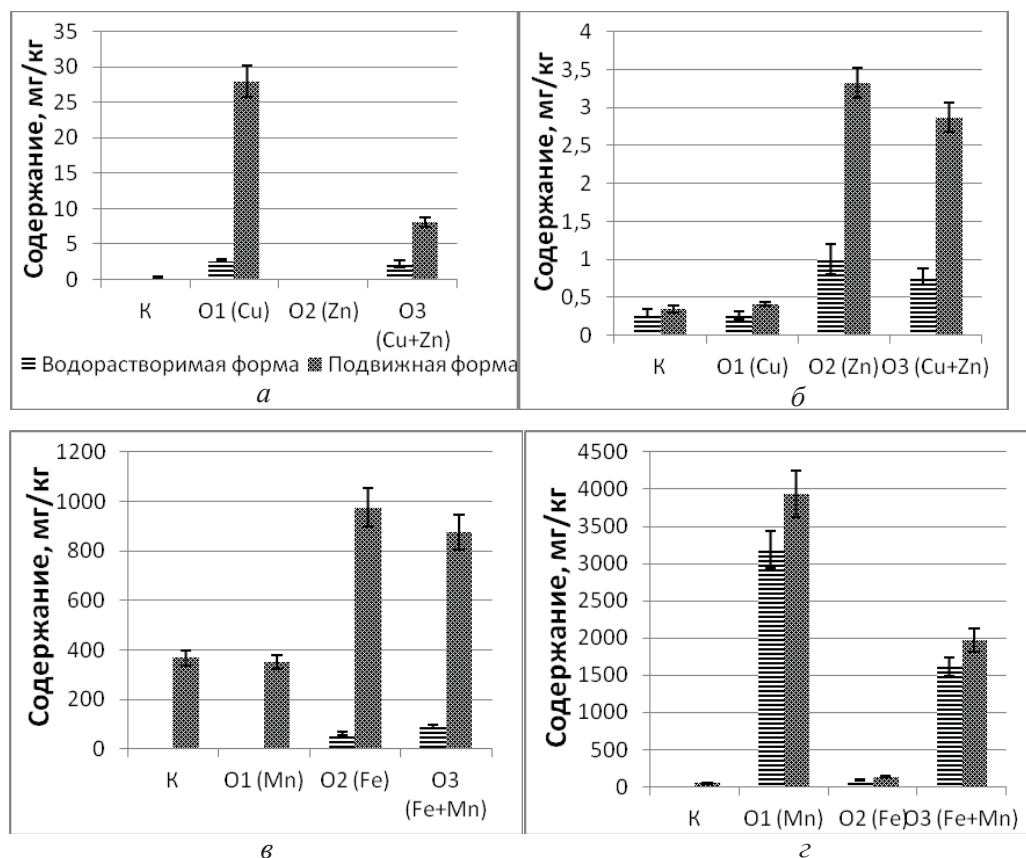


Рис. 1. Содержание в минеральной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

блять ионы тяжелых металлов и накапливать их в тканях и органах. Процесс переноса поллютантов из окружающей среды в ткани растений называется транслокацией.

Содержание Cu в тканях овса, выращенного на незагрязненной почве, составляет 2–3 мг/кг (рис. 2, а, 3, а). В то же время загрязнение почвы Cu в количестве 2 ПДК приводит к превышению содержания Cu по сравнению с контролем в 6 раз. Накопление Cu в подземной части овса, выращенного на загрязненной почве, оказывается более выражено, чем для Zn, максимальный уровень – 25 мг/кг. Абсолютное содержание Zn в растениях оказывается больше: максимальное значение составляет 47 мг/кг в подземной части растений в опыте с органогенной почвой и 65 мг/кг в надземной части в опыте с минеральной почвой, увеличение содержания Zn по сравнению с контрольным вариантом составляет 2–3 раза (см. рис. 1, б, 2 б). В аналогичных опытах с загрязнением почвы Cu (см. рис. 3) превышение уровня контроля в подземной части растения составляет 10 раз.

Также обращает на себя внимание то, что количество Cu в варианте с комбинированным действием двух металлов (O3) оказывается мень-

ше (3–5 мг/кг), чем в моноопыте O1 (10 мг/кг). Очевидно, присутствие Zn, имеющего в силу меньшей комплексообразующей способности более низкое сродство к органическим хелатообразующим лигандам, содержащимся в почвенном гумусе, конкурентно снижает транслокацию меди. Содержание Zn, в свою очередь, в вариантах O3 и O2 различается не так существенно (см. рис. 2, а). Полученные данные об антагонистическом поглощении Cu и Zn согласуются с литературными данными [12].

В аналогичных опытах с минеральной почвой антагонистический эффект совместного действия Cu и Zn выражен слабее и присутствует только для надземной части растения (см. рис. 2 а, б). Вероятно, это связано с особенностями метаболизма овса, выращенного на загрязненной минеральной почве в условиях недостатка питательных веществ (по сравнению с органогенной почвой). Поскольку в минеральной почве механизм связывания тяжелых металлов, вероятно, преимущественно ионообменный, то можно предположить, что в отсутствие комплексообразования с гумусовыми структурами антагонистический характер действия Cu и Zn (конкуренция в транслокации) исчезает.

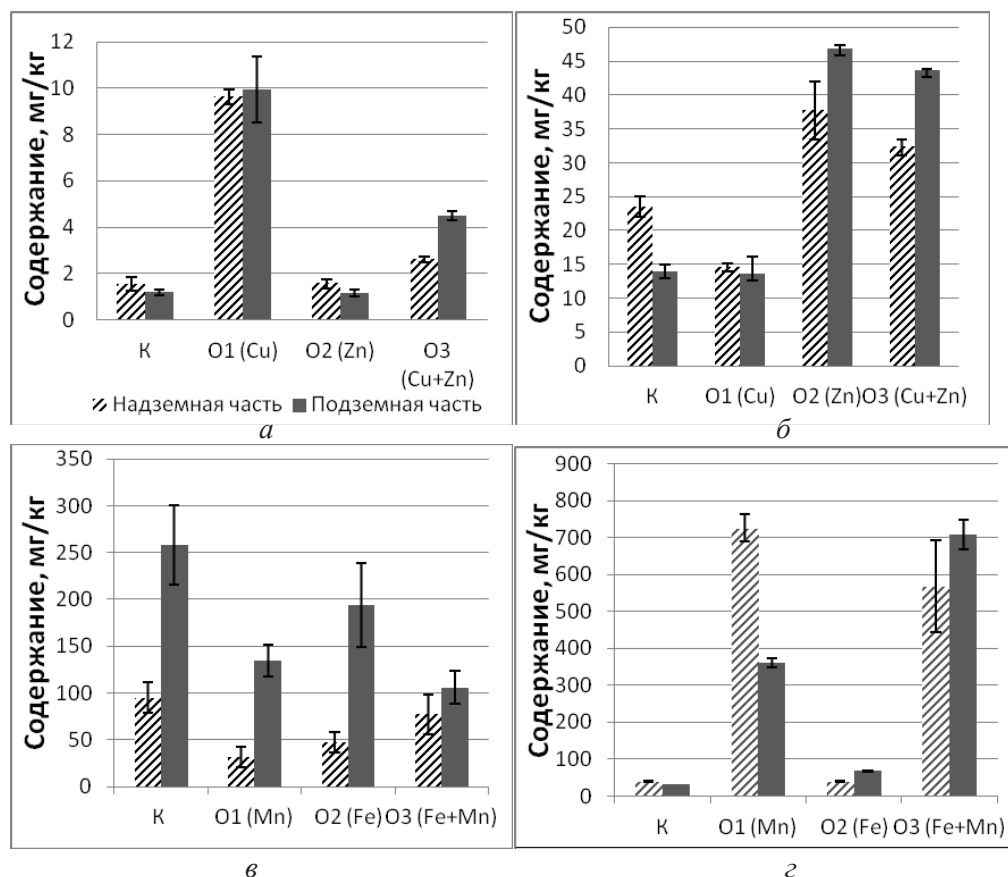


Рис. 2. Содержание в тканях овса, выращенного в загрязненной органогенной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

В целом абсолютное содержание Mn в тканях овса было выше, чем содержание Fe (см. рис. 2 в, г; рис. 3, в, г). Токсичным уровнем Mn в тканях растений считается 300–500 мг/кг сухой массы [12]. Было обнаружено, что выращивание овса на почве, загрязненной Mn, приводит к его аккумуляции от 360 до 2750 мг/кг, что выше рекомендуемого безопасного уровня. Содержание Fe в тканях составляло 50–150 мг/кг для надземной части и 700–950 мг/кг для подземной части. Аккумуляция Mn растениями превысила контрольный уровень в 15–40 раз и была более выражена, по сравнению с аккумуляцией Fe (в 5–7 раз). Накопления Fe в тканях овса, выращенного на органогенной почве, не наблюдалось, а в эксперименте с минеральной почвой было выражено только для подземной части растения. О слабой аккумуляции железа растениями известно из литературы [12]. Вероятно, что в условиях большого поступления соединений железа в почву в растениях активируются блокирующие системы, препятствующие его транслокации. Из литературы известно [1], что железо, внесенное в почву, должно пройти определенный ряд геохимических

реакций, перед тем как превратиться в доступную для растений транслоцируемую форму.

Для Fe и Mn наблюдается обратная ситуация, по сравнению с Cu и Zn: антагонизм в растительных тканях был обнаружен только в опытах с минеральной почвой (см. рис 2 в, г). В эксперименте с использованием органогенной почвы определенной закономерности во взаимодействии данных элементов выявить не удалось. Полученный результат соответствует вышеописанному поведению Fe и Mn в почве.

Содержание всех исследуемых металлов в тканях овса, выращенного в минеральной почве, оказалось больше, чем в опыте с органогенной почвой (см. рис. 2, 3). Это подтверждает факт, что в органогенной почве ТМ связываются гумусом, это приводит к снижению их подвижности и меньшей транслокации в растения, по сравнению с минеральной почвой. В минеральной почве для транслокации металлов существует меньше барьеров: нет гумусовых кислот, способных комплексовать ионы металлов, меньше центров потенциальной адсорбции; также сказывается гранулометрический состав почвы: в песке ха-

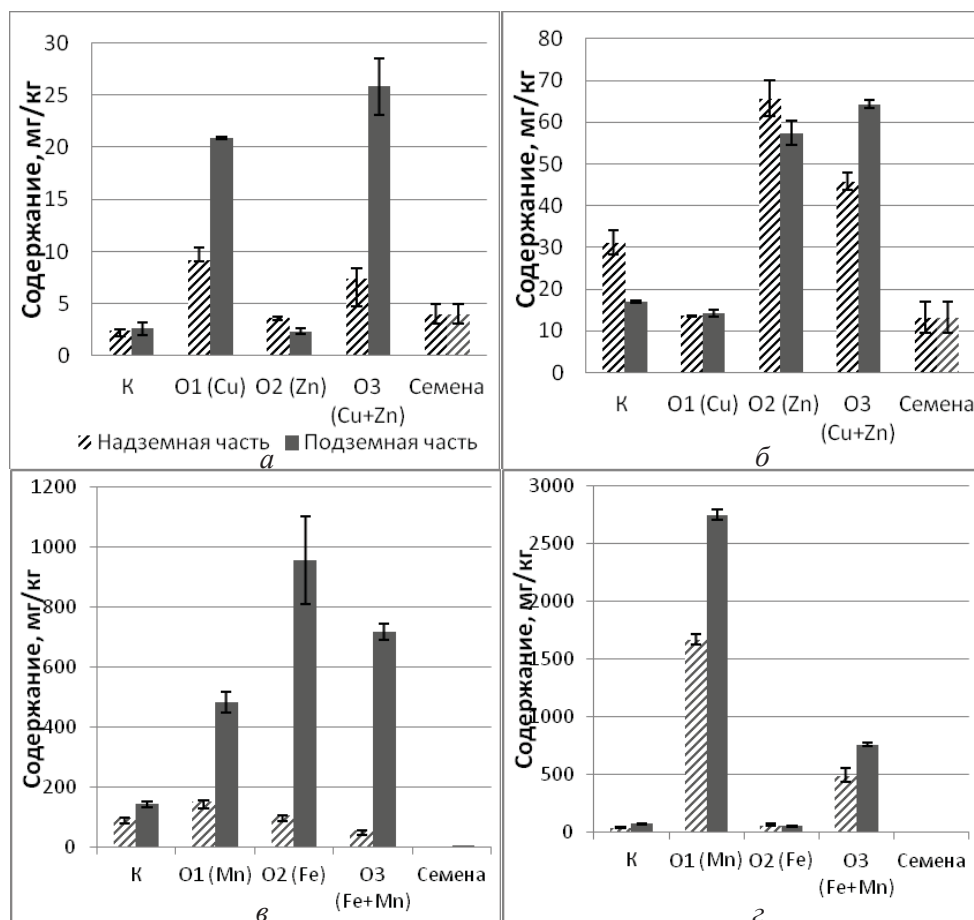


Рис. 3. Содержание в тканях овса, выращенного в загрязненной минеральной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

рактерный размер почвенных частиц меньше, следовательно, меньше удерживающая способность по отношению к металлам.

Примечательно, что в подземной части растения металлов накапливалось больше, чем в надземной части, так как корень находится в непосредственном контакте с поллютантом, а также является первым органом на пути тяжелых металлов в растение [13]. В минеральной почве распределение тяжелых металлов между надземной и подземной частями растения, особенно железа, было более неравномерным (различие до 10–14 раз). Вероятно, что в условиях большего поступления железа в растения, барьерная функция корней усиливается. Самое слабое различие (максимум 40%) между содержанием элементов в подземной и надземной частях было обнаружено для цинка.

Необходимо отметить, что содержание Cu в контрольных растениях оказывается меньше, чем в исходных семенах, а Zn – больше. Можно предположить, что для прорастания растений необходим расход Cu из запаса питательных

веществ в семенах, что обуславливает сниженное содержание этого элемента в растениях. Цинк, судя по полученным результатам, в прорастании семян существенной роли не играет и, возможно, необходим на более поздних этапах развития растения, что осуществляется его транслокацией из почвы. Содержание Fe и Mn в семенах овса было незначительным, по сравнению с проросшими растениями.

Выводы

1) содержание Cu в присутствии Zn в минеральной почве, после выращивания в ней овса, конкурентно снижено в результате ингибирования подвижности ионов меди ионами цинка в 3 раза. Уровень накопления Cu в минеральной почве оказался выше, по сравнению с Zn. Был также зафиксирован антагонизм Fe и Mn в минеральной почве: содержание Mn снижено по сравнению с моноопытом в 2 раза, что связано с реакцией этих металлов на компоненты почвы;

2) аккумуляция меди овсом посевным была выражена в 2–3 раза сильнее, по сравнению с ак-



кумуляцией цинка. При совместном присутствии поллютантов в почве (особенно в органогенной) содержание Cu и Zn в тканях овса, по сравнению с моноопытами, снижается. Выявлена большая аккумуляция Mn тканями овса, по сравнению с Fe, накопления Fe в тканях овса в органогенной почве не наблюдалось. В тканях овса, выращенного в минеральной почве, содержание Mn в варианте комбинированного действия Fe и Mn было резко снижено в результате антагонизма железа и марганца. В опыте с органогенной почвой антагонизм Fe и Mn не был выявлен. В целом по способности к транслокации исследуемые металлы можно расположить в ряд: Mn < Cu < Zn < Fe;

3) прорастивание овса посевного в равнозагрязненной органогенной и минеральной почвах привело к большему накоплению Cu, Zn, Fe и Mn в тканях растений в эксперименте с минеральной почвой, что говорит о большей способности ионов тяжелых металлов к транслокации в минеральной среде;

4) наибольшее содержание исследуемых металлов было зафиксировано в корнях овса как наиболее чувствительном органе растений, выполняющем барьерную функцию и способного к значительному накоплению поллютантов.

Список литературы

1. Башкин В. Н., Касимов Н. С. Биогеохимия. М.: Науч. мир, 2004. 648 с.
2. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 152 с.
3. Третьяков Н. Н. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Колос, 1998. 639 с.
4. Рихванов Л. П. Содержание тяжелых металлов в почвах. Томск: Том. политех. ун-т, 1993. 83 с.
5. Филов В. А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: справ. изд. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1988. 512 с.
6. Полевой В. В. Физиология растений. М.: Высш. шк., 1989. 464 с.
7. Корнилов А. Л. Биохимические показатели и содержание тяжелых металлов в растениях береговой линии водоемов г. Тюмени в условиях антропогенного загрязнения: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2014. 16 с.

Образец для цитирования:

Петухов А. С., Хритокhin Н. А., Петухова Г. А., Кудрявцев А. А. Транслокация меди, цинка, железа и марганца в ткани овса посевного (*Avena sativa* L., 1753) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 65–70. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70.

Cite this article as:

Petukhov A. S., Khritokhin N. A., Petukhova G. A., Kudryavtsev A. A. Translocation of Copper, Zinc, Iron and Manganese in the Cultivated Oat (*Avena sativa* L., 1753). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 65–70 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70.

8. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах № 02-2333. М.: Госкомприрода СССР, 1990. 11 с.
9. Методика определения содержания подвижных форм тяжелых металлов в пробах почвы. РД 52.18.289-90. М.: Стандартиформ, 1991. 16 с.
10. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. РД 52.18.286-91. М.: Стандартиформ, 1991. 11 с.
11. Методика определения содержания тяжелых металлов в золе растений. М.: Высш. шк., 1990. 32 с.
12. Каббата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
13. Петухова Г. А. Механизмы устойчивости организмов к нефтяному загрязнению среды. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 172 с.

Translocation of Copper, Zinc, Iron and Manganese in the Cultivated Oat (*Avena sativa* L., 1753)

A. S. Petukhov, N. A. Khritokhin,
G. A. Petukhova, A. A. Kudryavtsev

Alexander S. Petukhov, ORCID 0000-0003-2906-174X, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, revo251@mail.ru

Nikolay A. Khritokhin, ORCID 0000-0002-8157-8677, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, kna@utmn.ru

Galina A. Petukhova, ORCID 0000-0003-0580-2283, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, gpetuhova1@mail.ru

Alexander A. Kudryavtsev, ORCID 0000-0002-5080-9380, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, kudrphys55@mail.ru

Due to rising anthropogenic pressure, heavy metal pollution of the environment becomes the significant danger. This study is devoted to the investigation of Cu, Zn, Fe and Mn concentration in the oat and two types of soil, model polluted by metal sulfates. The method of atomic absorption spectroscopy was used. Cu concentration in mineral soil was much higher than Zn. When Cu and Zn were combined, also Fe and Mn, pairwise antagonism in mineral soil and in the oat was discovered. The oat accumulates Cu and Mn more actively than Zn and Fe. Translocation of Cu, Zn, Fe and Mn in the oat in mineral soil was more intense compared with evenly polluted organogenic soil. Especially elevated Cu, Zn, Fe, Mn content was observed in the underground part of the oat.

Key words: heavy metals, copper, zinc, iron, manganese, translocation, oat.