

В. Г. Свириденко, А. В. Хаданович, Н. И. Дроздова, С. А. Хаданович

НАКОПЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – ЛЕКАРСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ, ВЫРАЩЕННЫЕ В КУЛЬТУРЕ

В настоящей работе экспериментально изучены процессы накопления ионов тяжелых металлов в системе почва – растения. Выявлены закономерности моноэлементного загрязнения почвы при внесении микроэлементов в различных концентрациях; изучены процессы накопления соединений меди и цинка в почве и растительных образцах. Атомно-абсорбционным методом определено содержание ионов меди и цинка в листьях, стеблях, цветах растений, выращенных в культуре. Рассчитаны коэффициенты накопления ионов тяжелых металлов в лекарственных растениях.

Введение

Современная теоретическая и практическая медицина все более заметную роль отводит лечебным и профилактическим средствам растительного происхождения. Многие действующие вещества растений имеют очень сложное химическое строение, поэтому их синтез весьма дорог. В республике действует «Государственная программа развития сырьевой базы и переработки лекарственных и пряно-ароматических растений на 2005–2010 годы “Фитопрепараты”», утвержденная Советом Министров Республики Беларусь. Ведутся работы по выращиванию лекарственных растений в условиях культуры с применением микроудобрений. Склонность растений к накоплению соединений металлов определяется как биоэкологическими особенностями растительных видов, так и биохимическими свойствами самих элементов. В качестве микроудобрений часто используют соединения меди и цинка. Медь – один из важнейших микроэлементов, участвующий в процессе фотосинтеза и влияющий на усвоение растениями азота. При недостатке меди в почве растения хуже плодоносят или вообще становятся бесплодными [1], [2]. Цинк оказывает многостороннее действие на обмен веществ, при его дефиците наблюдаются задержка роста междоузлий и листьев, хлороз, некроз листьев.

Важную роль в регуляции поглощения микроэлементов растениями выполняют сорбционные процессы в почве, различия в способности катионов металлов к комплексообразованию, образованию нерастворимых соединений [3]–[7].

Целью исследования явилось изучение процессов накопления и транслокации ионов меди и цинка в почве и в лекарственных растениях при моно- и полиэлементном загрязнении.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования явились образцы дерново-подзолистых песчаных почв. Выбор образцов для исследований был обусловлен широким распространением дерново-подзолистых почв в Гомельской области. Почвы на экспериментальных площадках имели следующие агрохимические показатели: рН – 6,0; сумма поглощенных оснований – 6,8 мг-экв/г; емкость катионного поглощения – 7,5 мг-экв/100 г; степень насыщенности основаниями – 91%, содержание гумуса – 1,9%; подвижного калия – 16,8 мг/100 г, подвижного фосфора – 25 мг/100 г; ионов цинка – 14,1; меди – 2,1 мг/кг почвы.

Емкость катионного обмена является важным почвенным показателем при исследовании особенностей распределения и иммобилизации тяжелых металлов в почве. Различные методики его определения дают нестабильные результаты. Определение данной величины титриметрическим методом путем насыщения почвы ионами бария включает ряд промежуточных стадий, которые приводят к значительным отклонениям от истинного значения емкости катионного обмена. Нами была проведена оптимизация методики вольтамперометрического определения емкости катионного обмена по Скобецу [8]. Введение полярографического окончания при определении емкости поглощения позволило сократить навески почвы, расход реактивов и время проведения анализа. Средние значения определения данного показателя в четырех образцах различных дерново-подзолистых песчаных почв по [8] составили: 1,89; 2,83; 3,56; 3,73; по усовершенствованной методике – 1,95; 2,90; 3,60; 3,85 мг-экв/100 г, соответственно. Ошибка определения по предложенной методике не превышала 10%.

Навеску почвы массой 0,5 г обрабатывали 0,05 н раствором сульфата кадмия в соотношении 1:100, количественно переносили на фильтр и промывали бидистиллятом

до отрицательной реакции на ионы кадмия (проба с сероводородной водой). Поглощенные ионы кадмия вытесняли 25 мл 0,1 н раствора хлороводородной кислоты порциями, фильтрат нейтрализовывали раствором 0,1 М гидроксида аммония до pH 5,1. Объем жидкости доводили до 50 мл 0,1 н раствором хлорида аммония и снимали полярограмму.

Для исследования транслокации ионов металлов в системе почва – растения были проведены стационарные микрополевые опыты по изучению взаимовлияния ионов меди и цинка при их поступлении в растения. Исследовались четыре вида лекарственных растений: василёк синий *Centaurea cyanus* (L.), календула лекарственная *Calendula officinalis* (L.), огуречная трава *Boiago officinalis* (L.), расторопша пятнистая *Silybum marianum* (L.). Растительные образцы отбирались в мае–июле с 8 до 10 часов утра в сухую погоду в течение двух лет. Указанные виды рекомендованы как составляющие компоненты многочисленных аптечных сборов, обладающие широким фармакологическим спектром действия.

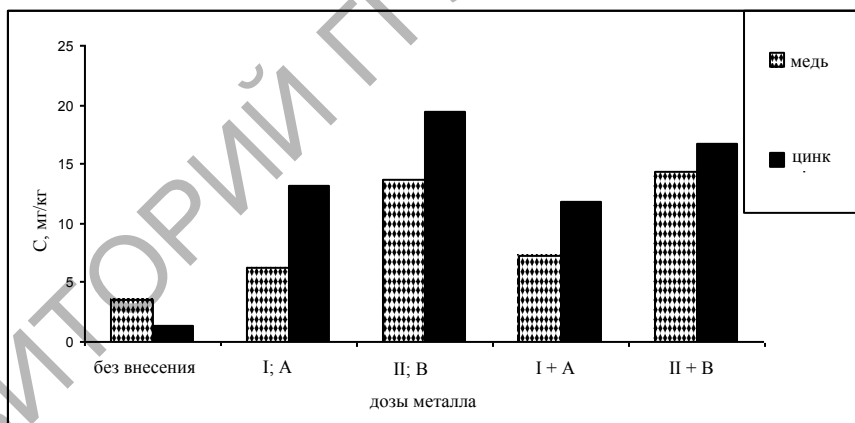
Определяли содержание ионов цинка и меди в почве, в надземной фитомассе и корневой системе травянистых растений атомно-абсорбционным методом на приборе Varian spectr AA 240Z. Подготовку образцов почв проводили методом вытяжек (ацетатно-аммонийный раствор с pH 4,8) с переводом в сухое состояние и количественно определяли.

Растительный образец 5 г озоляли в муфельной печи при температуре красного каления. Озоленный остаток обрабатывали на песчаной бане 2 мл азотной и 3 мл соляной концентрированных кислот, выпаривали до исчезновения оксидов азота, в сухом остатке определяли содержание меди и цинка.

В качестве одного из факторов, регулирующих транслокацию ионов металлов в системе почва–растение, выступает зависимость между поступлением ионов металлов в корневые системы и содержанием их в почве. Для извлечения подвижных форм меди и цинка использовали ацетатно-аммонийные вытяжки (pH 4,8).

Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 1 приведены результаты сорбционного эксперимента по изучению поглощения дерново-подзолистой песчаной почвой ионов меди, цинка при различных концентрациях внесенных солей.



I, II – содержание ионов меди 12,5 и 55 мг/кг;

А, В – содержание ионов цинка 50 и 200 мг/кг почвы соответственно

Рисунок 1 – Содержание ионов меди и цинка в почвенной вытяжке

При моноэлементном внесении в почву солей, соответствующих концентрациям ионов меди 12,5 мг/кг и 55 мг/кг, содержание подвижных форм элемента увеличивалось в 1,7 и 3,8 раза по сравнению с контролем (почва без внесения солей меди). При внесении солей цинка в дозах 50 и 200 мг/кг содержание подвижных форм возрастало в 9,4 и 13,9 раза соответственно. При полиэлементном загрязнении почв наблюдали общую тенденцию к снижению содержания подвижных форм цинка, а на распределение соединений меди присутствие ионов цинка влияния практически не оказывало, что было подтверждено результатами проведенного регрессионного анализа и выведенными уравнениями множественной регрессии:

$$Cu = 4,26 + 1,26 Cu_{\text{внес.}} - 0,69 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,37;$$

$$Zn = 26,75 - 0,60 Cu_{\text{внес.}} - 0,045 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,67.$$

Для изучения поглощения ионов меди и цинка корневыми системами и их транслокации в вегетативные и генеративные органы растений было определено содержание микроэлементов в корнях указанных растительных видов (таблица 1, 2).

Таблица 1 – Содержания ионов меди и цинка (мг/кг) в корневых системах растений (контрольные почвы)

Элемент	Растения			
	<i>Календула</i>	<i>Расторопша пятнистая</i>	<i>Огуречная трава</i>	<i>Василек синий</i>
Медь	<u>2,2</u>	<u>1,9</u>	<u>2,3</u>	<u>1,9</u>
	0,61	0,52	0,65	0,54
Цинк	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>	<u>1,2</u>	<u>1,2</u>
	0,92	0,81	0,86	0,84

Примечание –
числитель – содержание элемента (мг/кг) в корнях;
знаменатель – коэффициент накопления;
содержание ионов (мг/кг) в почве: меди – 3,6; цинка – 1,2.

Таблица 2 – Содержание ионов меди и цинка (мг/кг) в корнях в условиях стационарных микрополевых опытов

Растения	Медь		Цинк	
	<i>Корень</i>	<i>К. н.</i>	<i>Корень</i>	<i>К. н.</i>
Календула обыкновенная	<u>38,5</u>	<u>2,8</u>	<u>86,0</u>	<u>4,3</u>
	34,8	2,4	91,4	5,6
Расторопша пятнистая	<u>44,0</u>	<u>3,2</u>	<u>76,0</u>	<u>3,8</u>
	33,8	2,3	92,6	5,6
Огуречная трава	<u>41,3</u>	<u>3,0</u>	<u>68,0</u>	<u>3,4</u>
	31,2	2,2	94,7	5,8
Василек синий	<u>39,9</u>	<u>2,9</u>	<u>92,0</u>	<u>4,6</u>
	28,9	2,0	95,7	5,8

Примечание –
числитель – содержание элементов (мг/кг) при внесении в почву в дозах: медь – 55 мг/кг;
цинк – 200 мг/кг;
знаменатель – содержание элементов (мг/кг) при совместном внесении их в почву в указанных дозах.
К. н. – коэффициенты накопления в корнях ионов меди и цинка

Рассчитаны коэффициенты накопления, равные отношению содержания элемента в корнях к таковому в почвах. Снижение содержания ионов металлов в корневой системе в сравнении с содержанием в почве позволяет сделать заключение, что энергия взаимодействия каждого из рассматриваемых катионов с функциональными группами биологического соединения корневой системы должна быть существенно меньше, чем с формируемыми комплексами компонентов почвы. Корневая система представляет собой мембрану, через поры которой проходят ионы или молекулярные формы, не превышающие размеры этих пор. Например, гидроксильные комплексы типа $M(OH)_n(H_2O)_{p-n}$, где n – число гидроксильных групп; p – число молекул воды, $M_2(OH)_2(H_2O)^{+n-2}_{p-2}$ или комплексы с органическими лигандами. Таким образом, выполнение корневой системой функции мембраны исключает проникновение ионных и молекулярных форм, превышающих определенные размеры.

Экспериментально установленный факт изменения содержания катионов металлов в почвенном растворе, корневой системе и надземной части растения имеет особое, ключевое значение, поскольку оно обусловлено различной способностью ионов к взаимодействию с функциональными группами, содержащимися в веществах корневой системы и биомассы. Незначительные различия коэффициентов накопления ионов меди и цинка (при указанных концентрациях) могут быть объяснены с позиций устанавливаемых динамических равновесий, стабильности формируемых комплексов и их размеров, что затрудняет проникновение через мембрану.

Формирование комплексов в каждой части системы почвенный раствор – корневая часть – надземные части растений обеспечивает проникновение через мембрану аквакомплексов, димерных аквагидроксикомплексов и органических ионов или молекулярных форм в соответствии с термодинамическим условием установления состояния равновесия между всеми реагирующими частицами. При прохождении через полупроницаемые мембраны корневой системы, стеблей и листьев, в первую очередь проникают аквакомплексы ионов меди и цинка, что согласуется с данными, представленными в литературе [9].

При моноэлементном загрязнении почвы (в концентрациях: медь – 55 мг/кг, цинк – 200 мг/кг) коэффициент накопления составлял для календулы 2,8; расторопши пятнистой – 3,2; огуречной травы – 3,0; василька синего – 2,9 (по меди); 4,3; 3,8; 3,4; 4,6 (по цинку) соответственно. При совместном внесении двух ионов в вышеуказанных концентрациях значения коэффициентов накопления меди для всех исследуемых растений снижались приблизительно в 1,5 раза. Отмечалось увеличение коэффициента накопления ионов цинка растениями в среднем в 1,3–1,7 раза. Данный факт может указывать на конкурентный характер взаимодействия ионов меди и цинка и на различную физиологическую потребность в них рассматриваемых растительных видов.

Содержание ионов металлов в ассимиляционных органах растений во многом зависит от их концентрации в почве. На рисунках 2, 3 представлены результаты исследований по накоплению листьями лекарственных растений катионов металлов. Содержание ионов цинка в листьях при совместном внесении с солями меди в рассматриваемом диапазоне концентраций увеличивалось по сравнению с контролем. Содержание ионов меди характеризовалось тенденцией уменьшения в листьях, лишь для календулы содержание ионов увеличилось в 1,5 раза по сравнению с контролем, что может быть связано с биологическими особенностями указанного вида и требует дальнейших наблюдений.

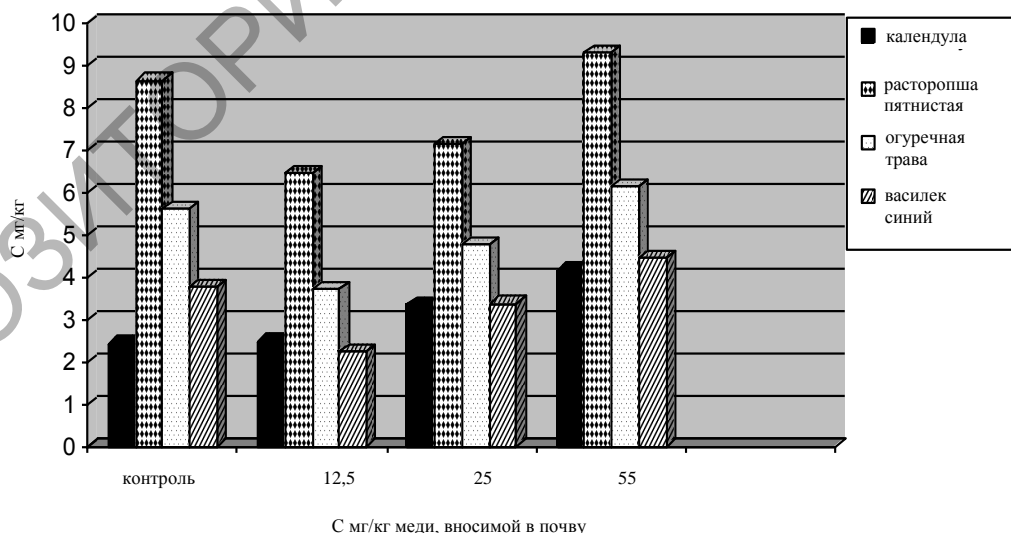


Рисунок 2 – Накопление ионов меди листьями растений при их различной концентрации в почве

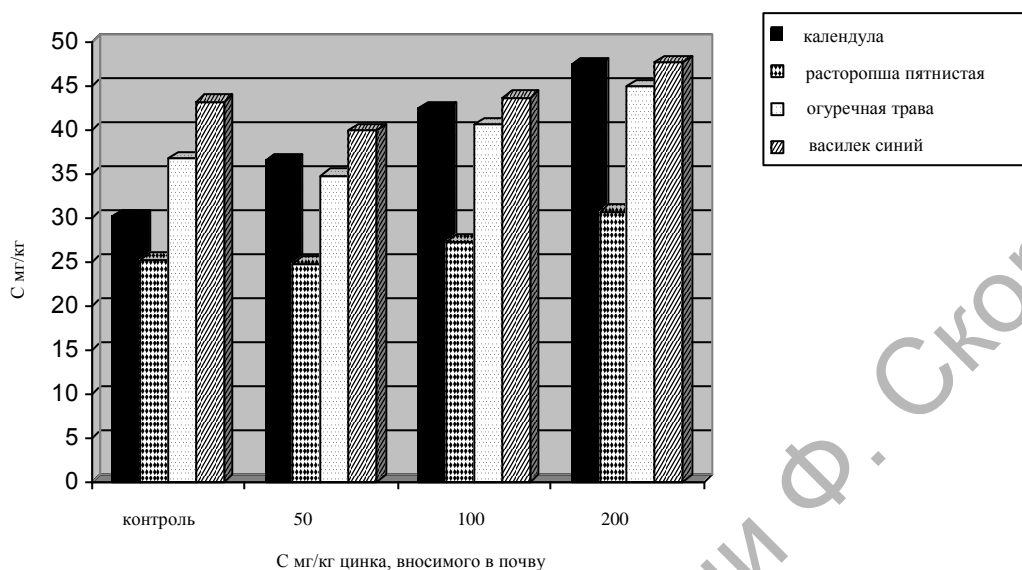


Рисунок 3 – Накопление ионов цинка листьями растений при их различной концентрации в почве

В таблице 3 представлены результаты изучения накопления исследуемых катионов различными органами растений. При внесении в почву соединений меди в дозе 12,5 мг/кг отмечалось снижение содержания данных катионов в стеблях и цветах в среднем на 26%, а внесение ионов цинка в дозе 50 мг/кг привело к незначительному снижению их содержания только в стеблях, по сравнению с контролем (на 5%).

Таблица 3 – Содержание ионов меди и цинка (мг/кг) в органах растений

Растения	Содержание ионов металлов			
	Стебли		Цветы	
	1	2	1	2
<i>Медь</i>				
Календула обыкновенная	1,8	1,9	2,1	2,0
Расторопша пятнистая	6,3	5,0	7,5	5,8
Огуречная трава	3,4	2,0	4,4	3,0
Василек синий	2,3	1,3	3,1	1,7
<i>Цинк</i>				
Календула обыкновенная	18,9	18,0	28,1	32,4
Расторопша пятнистая	14,8	14,3	20,2	19,5
Огуречная трава	21,1	19,9	28,4	27,3
Василек синий	24,2	22,9	33,7	31,3

Примечание –

1 – контроль;

2 – с внесением солей меди – 12,5 мг/кг, цинка – 50 мг/кг в почву.

Рассчитанные для календулы коэффициенты корреляции между содержанием ионов меди и цинка в стеблях и почве являлись наибольшими среди изученных видов и составили соответственно 0,91 и 0,54.

Выводы

Изучены процессы накопления и транслокации ионов меди и цинка в почве и лекарственных растениях при моно- и полиэлементном загрязнении. Выявлено конкурентное взаимодействие меди и цинка при их поглощении из почвы. Установлено, что наибольшими коэффициентами накопления характеризуются календула лекарственная (по меди) и василек синий (по цинку) при совместном внесении катионов в почву.

Литература

1. Кузнецова, М. А. Лекарственное растительное сырье и препараты : справ. пособие для хим.-технол. техникумов, фарм. и мед. училищ / М. А. Кузнецова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 191 с.
2. Формы соединений цинка в почвах и поступление их в растения / Н. Г. Зырин [и др.] // Агрохимия. – 1976. – № 5. – С. 1–8.
3. Поглощение тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом в сосняке мшистом / А. В. Хаданович [и др.] // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. Биология. – 2003. – № 5(13). – С. 42–46
4. Хаданович, А. В. Особенности сорбции меди дерново-подзолистой почвой в присутствии цинка / А. В. Хаданович, В. Г. Свириденко // Природнае асяроддзе Палесся: сучасны стан і яго змены : матэрыялы навук. польска-украінска-беларускай канф., 16–18 чэрв. 2004 г. : в 2 ч. / НАН Беларусі ; М. П. Ярчак [і інш.] – Ч. 1. – С. 222–225.
5. Свириденко, В. Г. Оценка содержания и накопления тяжелых металлов в растениях в условиях Гомельского региона / В. Г. Свириденко, А. В. Хаданович, М. В. Крэггер // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе. К 10-летию аварии на Чернобыльской АЭС : сб. науч. тр. / Гом. гос. ун-т ; под ред. В. В. Валетова. – Минск, 1996. – С. 185–191.
6. Миграция тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя дерново-подзолистых пахотных почв / А. И. Шильников [и др.] // Агрохимия. – 1997. – № 8. – С. 56–60.
7. Аккумуляция свинца, цинка и кадмия в зеленых насаждениях г. Минска / К. Д. Чубанов [и др.] // Природные ресурсы. – 2000. – № 4. – С. 68–75.
8. Скобец, Е. М. Полярографические методы агрохимического анализа / Е. М. Скобец // Химия в сельском хозяйстве. – 1966. – № 4. – С. 60–63.
9. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

Summary

Composition of copper and zinc in widespread medicinal plant of Gomel region has been identified by the method of atomic absorption spectroscopy. Microelemental composition of medicinal plants changes under the influence of applied fertilizer. The experimental rows of factors of accumulation of metal ions by the plants on concerted and separate insertion into the soil are defined.

The regularities of distribution of ions of copper and zincum in soil and its accumulation by medical plants have been established.

Поступила в редакцию 02.12.09.