

Статистический анализ взаимосвязи накопления тяжёлых металлов и биохимических реакций растений в условиях городской среды

© 2023. А. С. Петухов, ассистент, Т. А. Кремлева, д. х. н., директор, Н. А. Хритохин, к. х. н., профессор, Г. А. Петухова, д. б. н., профессор, Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6, e-mail: revo251@mail.ru

Работа посвящена изучению влияния аккумуляции тяжёлых металлов (ТМ) (Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr) в почвах и листьях мать-и-мачехи из техногенных зон г. Тюмени на биохимические показатели растений. Регрессионный и факторный анализ проведён на массиве данных по содержанию ТМ в растениях мать-и-мачехи, в почве, а также биохимическим показателям растений (содержание пигментов фотосинтеза, продуктов перекисного окисления липидов, фенолов, флавоноидов, активность каталазы, пероксидазы). Материал для исследований отобран в 2017–2020 гг. в г. Тюмени в районах с различной антропогенной нагрузкой ($n = 28$). Регрессионный анализ позволил выявить уравнения, связывающие содержание пигментов фотосинтеза в растениях с уровнем Cu, Fe, Mn и Zn в почвах. Установлены регрессионные зависимости между содержанием Fe, Zn и Cu в растениях и почвах. Обнаружена обратная взаимосвязь между уровнем фенольных антиоксидантов и содержанием Cu и Mn в растениях. Содержание пигментов фотосинтеза оказалось наиболее важным биохимическим показателем адаптации растений к накоплению ТМ, что, вероятно, обусловлено повышенной потребностью растений в энергии в условиях загрязнения. Накопление Pb растениями оказало наибольшее влияние на изменение биохимического статуса среди всех изученных ТМ. Содержание Cd и Pb в почве в наибольшей степени обуславливает стресс растений, вызванный загрязнением почвы ТМ.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, почвы, растения, фотосинтез, антиоксиданты, городская среда.

Statistical analysis of the relationship between heavy metal accumulation and plants biochemical responses in the urban area

© 2023. A. S. Petukhov ORCID: 0000-0003-2906-174X²
T. A. Kremleva ORCID: 0000-0002-8157-8677²
N. A. Khritokhin ORCID: 0000-0003-0580-2283²
G. A. Petukhova ORCID: 0000-0001-9229-4912²
University of Tyumen,
6, Volodarskogo St., Tyumen, Russia, 625003,
e-mail: revo251@mail.ru

This study is devoted to heavy metal accumulation (Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr) in soils and coltsfoot leaves from the industrial area of Tyumen impact on biochemical parameters of plants. Regression and factor analysis were conducted using data of heavy metal concentration in coltsfoot, heavy metals mobile and acid-soluble fraction in soils, and biochemical parameters (concentration of photosynthetic pigments, lipid peroxidation products, phenols, flavonoids, activity of catalase and peroxidase). Samples were collected during 2017–2020 in Tyumen at areas with different pollution level ($n = 28$). Regression analysis established equations linking photosynthetic pigments content with Cu, Fe, Mn, and Zn concentration in soils and coltsfoot. Phenolic antioxidants negatively correlate with Cu and Mn content in plants. Regression equations allow predicting Fe, Zn, and Cu concentration in coltsfoot by its content in the soil. Factor analysis revealed photosynthetic pigments to be the most important biochemical parameter in plants adaption to heavy metal accumulation. Probably, this is due to plants' elevated need in energy in polluted conditions. According to factor analysis, Pb accumulation in plants contributes the most to the biochemical change. Cd and Pb concentration in soil mostly conditions plants stress from heavy metal soil pollution.

Keywords: heavy metals, soils, plants, photosynthesis, antioxidants, urban area.

Загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами (ТМ) является острой экологической проблемой [1]. Поступление ТМ из загрязнённой почвы в растения подавляет их рост и развитие, ограничивает использование территории для выращивания сельскохозяйственных культур [2]. Аккумуляция ТМ в растениях сопровождается рядом биохимических изменений. Cu, Zn, Fe, Mn участвуют в процессах фотосинтеза и дыхания, входят в состав активных центров многих ферментов, регулируют белковый и углеводный обмен [3]. В то же время, избыточное содержание ТМ подавляет активность фотосинтетической системы, вызывает окислительные процессы в клетках, нарушает проницаемость клеточных мембран [4]. Сродство ТМ к различным функциональным группам в биомолекулах приводит к снижению активности ферментов и повреждению структуры антиоксидантов [5].

Биохимический статус растений в условиях загрязнения городской среды ТМ остаётся малоизученным [6–8]. Система «почва–растение» является сложной и зависит от многих внешних и внутренних факторов. Статистические методы анализа позволяют выявлять закономерности в изменении биохимического статуса растений под воздействием накопления ТМ в почве и растениях. Исследование изменений биохимических показателей растений при аккумуляции ТМ позволит с одной стороны установить металлы, влияющие на жизнедеятельность растений в большей степени, а с другой – выявить наиболее важные биохимические показатели для выживания и адаптации растений в условиях загрязнения.

Тюмень является одним из городов России с наибольшей обеспеченностью населения автомобильным транспортом. Кроме того, на территории города находятся аккумуляторный, моторостроительный, нефтеперерабатывающий, металлургические заводы и другие предприятия, что также создаёт потенциальную опасность для загрязнения почв тяжёлыми металлами. Содержание ТМ в почвах г. Тюмени и Тюменского района было ранее проанализировано в других работах [9–12]. Тем не менее особенности аккумуляции ТМ в растениях г. Тюмени не исследованы.

Мать-и-мачеха является растением с широко признанными лекарственными свойствами. Листья мать-и-мачехи обладают отхаркивающим, противовоспалительным, дезинфицирующим и потогонным действием [13]. Мать-и-мачеха включена в фармакопей

15 стран [14]. В то же время изучение особенностей химического состава этого растения, в том числе содержания ТМ, является недостаточным [13].

Целью работы стало установление влияния аккумуляции тяжёлых металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr) в почвах и растениях мать-и-мачехи из техногенных зон г. Тюмени на биохимические показатели растений с помощью многомерных статистических методов.

Объекты и методы исследования

Материалом для проведения статистического анализа стали результаты химического анализа содержания ТМ в почвах и в растениях мать-и-мачехи, а также данные по биохимическим показателям растений, полученные в 2017–2020 гг. Результаты химического анализа были опубликованы в ряде работ авторского коллектива [15–17]. Материалом для исследования был отобран в г. Тюмени в районах с различной антропогенной нагрузкой (рис.): 1. Контроль – участок на удалении 5 км от антропогенных источников. 2. Автотрасса Тюмень – Омск – 30 км от г. Тюмени, удаление от автотрассы не более 30 м. 3. Тюменские Моторостроители – г. Тюмень, участок на удалении 200 м. 4. НПЗ – г. Тюмень, участок на удалении 200 м от Антипинского нефтеперерабатывающего завода. 5. Район Аккумуляторного завода, г. Тюмень, участок на удалении 200 м. 6. УГМК (Уральская горно-металлургическая компания) – г. Тюмень, участок на удалении 200 м к югу, вблизи автотрассы. 7. УГМК 2 – участок на удалении 50 м. 8. УГМК 3 – участок на удалении 2 км к востоку, вблизи автотрассы. 9. УГМК 4 – участок на удалении 500 м к северу.

Пробы на участке № 7 отбирали в 2017–2018 гг., а на участках – № 8–9 в 2018 г.

В матрицу для проведения анализа были включены данные по содержанию в почве подвижных и кислоторастворимых форм ТМ, результаты определения содержания ТМ в надземной части (листья и стебли) мать-и-мачехи и биохимические показатели: содержание пигментов фотосинтеза (хлорофилл *a*, *b*, каротиноиды), продуктов перекисного окисления липидов (основания Шиффа, диеновые конъюгаты), фенолов, флавоноидов, активность каталазы и пероксидазы. В связи с тем, что содержание Pb и Cd в 2017–2019 гг. в некоторых пробах почв и растений было ниже предела определения, результаты за этот

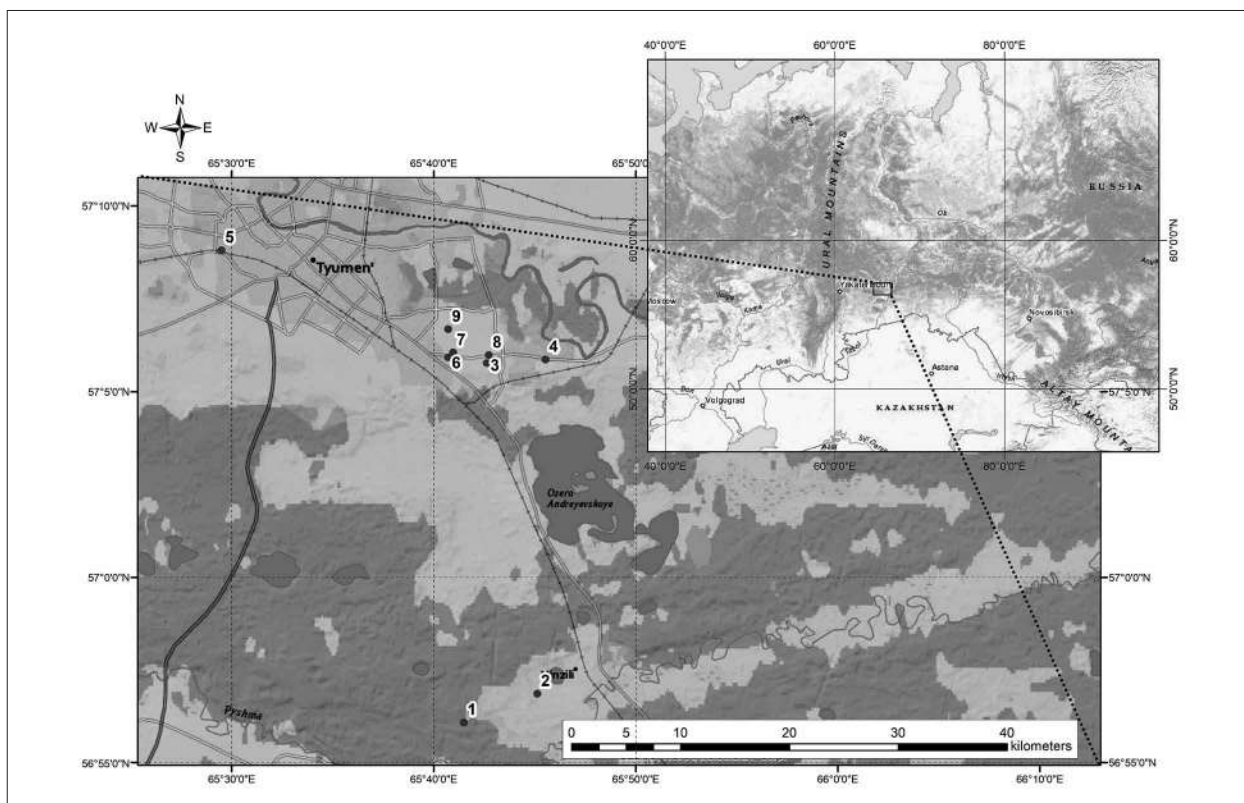


Рис. Карта района отбора проб почв и растений в г. Тюмени
 Fig. Sampling map of soils and plants in Tyumen

период не учитывали. Содержание Ni, Co, Cr и активность пероксидазы исследовали только в эксперименте 2020 г. Всего для составления матрицы использовано более 30 показателей для 28 проб почв и растений.

Анализ содержания металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr) проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ТюмГУ «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» на атомно-абсорбционном ContrAA 700 и атомно-эмиссионном спектрофотометре с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant PQ 9000. Исследование содержания пигментов фотосинтеза [18], продуктов перекисного окисления липидов [19], флавоноидов [20], активность каталазы [21] и пероксидазы [20] проводили спектрофотометрически. Содержание растительных фенолов определяли титрованием согласно общей фармакопейной статье 1.5.3.0008.15.

Линейный регрессионный и факторный анализ полученных результатов проведён в программе Statistica 12. В факторном анализе для каждого показателя были просуммированы только статистически значимые ($p \leq 0,05$) значения факторных нагрузок (x_i), взятые по модулю, и с учётом доли от общей дисперсии,

объясняемой данным фактором (S_i/S_1). Сумма полученных коэффициентов была отнесена к теоретически максимально возможной сумме (N), на основании этого все изученные показатели были ранжированы по статистической значимости:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^3 \left(|x_i| \cdot \frac{S_i}{S_1} \right)}{N} \cdot 100\%,$$

где x_i – статистическая значимая ($p \leq 0,05$) нагрузка i -го фактора, S_i – процент общей дисперсии, объясняемой фактором, N – максимальная теоретически возможная сумма (при условии $x_i = 1$ и $S_i/S_1 = 1$), P – статистическая значимость показателя по результатам факторного анализа.

В уравнении символом S_1 обозначены две разных величины – общая дисперсия и дисперсия 1-го фактора.

Результаты и обсуждение

Результаты химического анализа содержания ТМ в почвах и в растениях мать-и-мачехи, а также результаты анализа биохимических показателей были ранее опубликованы в

работах [15–17]. Накопление ТМ в почвах г. Тюмени относительно контрольного участка убывало в ряду: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr > Fe > Co > Mn > Cd$. Аккумуляция изученных ТМ в растениях г. Тюмени относительно контрольного участка убывала в ряду $Fe > Zn = Mn > Pb > Cu > Cr > Co > Ni > Cd$. Однако транслокация ТМ (отношение содержания в растении к содержанию в почве) уменьшалась в ряду: $Cu > Zn > Cd > Pb > Ni > Mn > Cr > Co > Fe$. Полученный результат обусловлен различной подвижностью ТМ в почвах и потребностью растений в поглощении элементов из почвы.

Содержание пигментов фотосинтеза в листьях мать-и-мачехи из городской среды снижалось по сравнению с контрольным районом во все годы исследования, за исключением 2019 г. Содержание продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ), характеризующих уровень стресса организма, было снижено или оставалось на уровне контроля. Содержание фенольных антиоксидантов (растительных фенолов и флавоноидов) в мать-и-мачехе из городской среды в 2017 г. было выше по сравнению с контролем. Однако в 2018–2020 гг. содержание этих антиоксидантов было ниже в 1,1–6,5 раза. В 2020 г. активность пероксидазы в мать-и-мачехе из городской среды была снижена на 10–50% на всех исследованных участках. Характер изменения активности каталазы в листьях мать-и-мачехи был неоднозначен, в зависимости от года и района исследования наблюдались как активация фермента, так и подавление его активности. Выявление взаимосвязи между содержанием ТМ в почве и растениях простым обзорным анализом невозможно, тенденции могут быть обусловлены разными факторами и зачастую противоречивы. Метод регрессионного анализа позволяет сравнить эти тенденции и выявить наиболее значимые и достоверные. Результаты регрессионного анализа представлены в таблице 1 в виде уравнений, связывающих пары: содержание металла в почве или растении – биохимический показатель. Результаты регрессионного анализа позволили ранжировать эти связи по уровню значимости и коэффициенту корреляции.

Регрессионный анализ выявил ряд зависимостей между содержанием ТМ в почвах и концентрацией пигментов фотосинтеза в тканях растений (уравнения № 1, 3–8, 10, 16). Содержание хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов находилось в прямой взаимосвязи с содержанием подвижной формы Fe в почве ($R = 0,51; 0,54; 0,43; p < 0,01$). Железо явля-

ется необходимым элементом для протекания фотосинтеза. Считается, что 90% железа в растительных клетках находится в хлоропластах [22], а цитохромы участвуют в переносе электронов при фотосинтезе. Кроме того, содержание хлорофиллов *a* и *b* находилось в прямой взаимосвязи с подвижной формой Cu в почве (уравнения № 3, 7, $R = 0,52; 0,47$). Подвижная форма ТМ в почве считается наиболее доступной для растений, а медь входит в состав пластоцианинов – белков-переносчиков электронов от фотосистемы II к фотосистеме I [23].

Содержание пигментов фотосинтеза находилось в обратной взаимосвязи с уровнем Mn в почве (уравнения № 5, 8, 10, $R = -0,50; -0,46; -0,45$), что может быть связано с подавлением активности биосинтеза хлорофилла в связи со стрессом от загрязнения. Регрессионные зависимости между содержанием пигментов фотосинтеза и уровнем ТМ в почвах позволяют косвенно прогнозировать степень превращения CO_2 в биомассу в условиях загрязнения городской среды ТМ.

Содержание каротиноидов в листьях находилось в прямой взаимосвязи с уровнем Cu в растениях (уравнение № 16, $R = 0,38$). Кроме того, концентрация хлорофилла *b* в растениях находилось в обратной взаимосвязи с содержанием Zn (уравнение № 12, $R = -0,44$), что может быть обусловлено вытеснением Mg из порфиринового комплекса за счёт близости ионных радиусов Mg^{2+} (0,72 Å) и Zn^{2+} (0,74 Å) [24].

Содержание фенольных антиоксидантов находилось в обратной взаимосвязи с содержанием Cu и Mn в растениях ($R = -0,53; -0,40; p \leq 0,03$). Вероятно, это объясняется расходом растительных фенолов на хелатирование ТМ в клетках [5]. Содержание флавоноидов также находилось в отрицательной корреляции с содержанием кислоторастворимой формы Cu в почве (уравнение № 9, $R = -0,45$).

Полученные уравнения линейной регрессии позволяют прогнозировать содержание Fe, Cu, Zn в растениях мать-и-мачехи по концентрации подвижной формы этих металлов в почвах (уравнения № 11, 13, 14). Коэффициент наклона регрессионной функции показывает склонность растения к аккумуляции металла при возрастании его содержания в почве (максимален для Fe и минимален для Zn).

Благодаря факторному анализу составлен ряд изученных биохимических показателей растений по значимости их изменения в условиях загрязнения ТМ (табл. 2, 3). Полу-

Таблица 1 / Table 1

Результаты анализа линейного регрессионного анализа для мать-и-мачехи, 2017–2020 гг. ($n = 28$)
The results of linear regression analysis for coltsfoot, 2017–2020 ($n = 28$)

№	Показатели ($x - y$) Parameters ($x - y$)	Уравнение линейной регрессии Linear regression equation	Коэффициент корреляции R Correlation coefficient R	Уровень статической значимости p p -value
1	Fe подви. – Хлорофилл b Fe mobile – Chlorophyll b	$y = 0,52x + 271$	0,536	0,003
2	Cu – Фенолы Cu – Phenols	$y = -0,29x + 12,0$	-0,533	0,003
3	Cu подви. – Хлорофилл a Cu mobile – Chlorophyll a	$y = 97,4x + 174$	0,518	0,005
4	Fe подви. – Хлорофилл a Fe mobile – Chlorophyll a	$y = 0,43x + 192$	0,509	0,006
5	Mn кисл. – Хлорофилл b Mn acid – Chlorophyll b	$y = -0,17x + 371$	-0,496	0,007
6	Fe подви. – Каротиноиды Fe mobile – Carotenoids	$y = 0,35x + 162$	0,494	0,008
7	Cu подви. – Хлорофилл b Cu mobile – Chlorophyll b	$y = 102x + 256$	0,474	0,01
8	Mn кисл. – Хлорофилл a Mn acid – Chlorophyll a	$y = -0,14x + 274$	-0,462	0,01
9	Cu кисл. – Флавоноиды Cu acid – Flavonoids	$y = -0,069x + 3,27$	-0,451	0,02
10	Mn кисл. – Каротиноиды Mn acid – Carotenoids	$y = -0,11x + 227$	-0,450	0,02
11	Fe подви. – Fe Fe mobile – Fe	$y = 19,8x + 685$	0,441	0,02
12	Zn – Хлорофилл b Zn – Chlorophyll b	$y = -0,78x + 334$	-0,436	0,02
13	Cu подви. – Cu Cu mobile – Cu	$y = 9,69x + 8,42$	0,430	0,02
14	Zn подви. – Zn Zn mobile – Zn	$y = 0,042x + 2,16$	0,405	0,03
15	Mn – Фенолы Mn – Phenols	$y = -0,020x + 9,54$	-0,403	0,03
16	Cu – Каротиноиды Cu – Carotenoids	$y = 2,61x + 149$	0,376	0,05

чен следующий ряд: хлорофилл b = фенолы > хлорофилл a = каротиноиды > диеновые конъюгаты > основания Шиффа > флавоноиды > каталаза > пероксидаза.

Наиболее значимым показателем, изменяющимся при загрязнении почвы ТМ, оказалось содержание пигментов фотосинтеза (хлорофилл a , каротиноиды, хлорофилл b). Фотосинтетическая система растений может являться мишенью для ТМ. Тяжёлые металлы способны нарушать цепь транспорта электронов при фотосинтезе, связываться с фотосинтетическими мембранами и ферментами, нарушая их функционирование [4]. Снижение получаемой растениями в результате фотосинтеза энергии ослабляет их способ-

ность синтезировать органические вещества, активировать антиоксидантные системы и фитохелатины.

С другой стороны, металлсодержащие комплексы (пластоцианины (Cu), цитохромы (Fe)) способствуют переносу электронов в ходе фотосинтеза [22, 23]. Стимулирующее воздействие ТМ на процесс фотосинтеза позволяет растениям справляться со стрессом при накоплении более токсичных металлов (Pb, Cd), что, вероятно, является наиболее значимым фактором при аккумуляции ТМ в клетках.

Среди изученных антиоксидантов изменение содержания фенолов оказалось наиболее значимым. Вероятно, это обусловлено двойной

Таблица 2 / Table 2

Результаты факторного анализа экспериментов 2017–2019 гг.
The results of factor analysis in 2017–2019

Показатель Parameter	2017			2018			2019		
	фактор 1 factor 1	фактор 2 factor 2	фактор 3 factor 3	фактор 1 factor 1	фактор 2 factor 2	фактор 3 factor 3	фактор 1 factor 1	фактор 2 factor 2	фактор 3 factor 3
Cu	0,86	0,06	-0,46	-0,02	-0,49	-0,26	0,35	-0,56	-0,69
Mn	-0,50	0,37	-0,50	-0,41	-0,09	-0,53	0,76	0,55	-0,31
Fe	-0,83	0,36	0,08	-0,36	0,72	-0,46	0,70	0,64	-0,25
Zn	0,32	-0,40	-0,62	-0,68	0,38	-0,38	-0,15	0,38	-0,82
Cu почва Cu soil	0,01 -0,69	-0,64 -0,64	-0,71 0,14	0,52 0,58	-0,46 0,70	0,53 -0,01	-0,25 0,77	0,73 -0,57	0,51 0,15
Mn почва Mn soil	-0,54 -0,80	-0,36 -0,48	0,75 0,10	-0,14 0,37	0,76 0,26	-0,34 -0,35	0,88 0,83	-0,12 0,02	-0,36 0,23
Fe почва Fe soil	0,81 -0,81	0,24 -0,39	0,42 0,12	0,55 0,13	0,07 0,72	-0,60 0,30	-0,32 0,72	0,64 -0,56	-0,31 0,40
Zn почва Zn soil	-0,20 -0,69	-0,63 -0,71	-0,07 0,09	0,42 0,57	0,87 0,77	-0,44 -0,25	0,81 0,90	0,40 -0,40	-0,37 0,08
Хлорофилл a Chlorophyll a	0,95	-0,17	0,20	0,83	-0,37	-0,08	0,92	0,32	0,05
Хлорофилл b Chlorophyll b	0,83	-0,09	0,42	0,87	-0,14	0,00	0,98	0,16	-0,04
Каротиноиды Carotenoids	0,92	-0,19	0,24	0,84	-0,32	-0,07	0,93	0,28	0,11
Основания Шиффа Schiff bases	0,68	-0,54	0,30	0,73	0,07	-0,26	0,69	0,52	0,12
Диеновые конъюгаты Conjugated dienes	0,76	-0,06	0,16	0,70	0,04	0,02	0,31	0,66	0,47
Фенолы Phenols	-0,87	0,42	0,21	0,21	0,73	-0,30	-0,90	-0,14	-0,31
Флавоноиды Flavonoids	-0,26	0,88	-0,34	-0,16	0,38	0,29	-0,67	0,64	-0,34
Каталаза Catalase	-0,30	0,61	0,60	0,38	-0,28	-0,26	-0,52	0,44	0,67
Объясняемая дисперсия, % Dispersion explained, %	47	22	15	29	26	16	51	23	15

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые ($p \leq 0,05$) значения факторных нагрузок. Для содержания тяжёлых металлов в почвах приведены факторные нагрузки по содержанию подвижной формы (верхняя строка) и кислоторастворимой формы (нижняя строка).

Note: statistically significant ($p \leq 0.05$) factor loadings are in bold. Factor loadings for heavy metals in soils are separate for mobile form (first line) and acid-soluble form (second line).

функцией этих соединений: обрыв цепей свободнорадикального окисления и хелатирование ионов металлов [25]. Наименее значимым показателем оказалась активность пероксидазы. Пероксидаза утилизирует токсичную перекись водорода в клетках и обладает более высоким сродством к субстрату по сравнению с каталазой [26]. По результатам факторного анализа изменение активности каталазы было

более значимым, по сравнению с пероксидазой, что, вероятно, свидетельствует о более высоких концентрациях перекиси в клетках.

Факторный анализ позволил ранжировать металлы в растениях по их значимости влияния на биохимические показатели. Был получен следующий ряд: Cd > Pb > Fe > Ni > Co > Cr > Mn > Cu > Zn. Среди всех изученных металлов Cd оказывает наибольшее влияние

на изменение биохимического статуса растений. Несмотря на низкое, по сравнению с другими металлами, содержание в почвах и растениях, **Pb и Cd обладают наиболее высокой токсичностью** [2]. В первую очередь, это достигается за счёт высокого сродства Pb и Cd к S- и N-содержащим лигандам [24]. Железо обладает высокой окислительно-восстановительной подвижностью, поэтому может напрямую участвовать в различных биохимических процессах: в цепи дыхания, фотосинтеза, катализировать функциониро-

вание ферментных процессов [22, 27]. Кроме того, среди всех ТМ растения мать-и-мачехи аккумулировали Fe в наибольшей степени, что обуславливает его высокое положение в полученном ряду.

Важно учитывать не только стресс от накопления ТМ непосредственно в растениях, но и от нахождения поллютантов в почве и ризосфере. Свинец и кадмий занимают первое место по аналогичному ряду содержания ТМ в почвах: $Cd > Pb > Co > Zn > Mn > Ni > Fe > Cr > Cu$. В отличие от приведённого ранее ряда по

Таблица 3 / Table 3

Результаты факторного анализа в эксперименте 2020 г.
The results of factor analysis in 2020

Показатель Parameter	2020		
	фактор 1 factor 1	фактор 2 factor 2	фактор 3 factor 3
Cu	0,10	-0,15	0,69
Mn	0,02	0,29	0,83
Fe	0,04	-0,06	0,91
Zn	-0,42	-0,13	0,86
Pb	0,74	0,29	0,50
Cd	0,93	0,25	0,01
Ni	0,09	-0,89	-0,16
Co	0,06	-0,81	0,33
Cr	0,02	-0,22	0,87
Cu почва / Cu soil	0,24/ 0,92	-0,65/-0,15	0,67/0,25
Mn почва / Mn soil	0,25/ 0,81	-0,72 /0,44	0,29/0,31
Fe почва / Fe soil	-0,40/ 0,84	0,27/0,34	0,66/0,33
Zn почва / Zn soil	0,26/ 0,90	-0,89 /-0,31	0,21/0,32
Pb почва / Pb soil	0,86 /0,88	0,30/0,29	-0,38/-0,35
Cd почва / Cd soil	0,97 /0,88	-0,14/0,23	0,05/0,32
Ni почва / Ni soil	-0,28/0,56	-0,88 / -0,76	0,10/0,09
Co почва / Co soil	-0,48/ 0,88	-0,84 /0,28	-0,10/0,21
Cr почва / Cr soil	0,05/0,69	-0,99 /-0,62	0,07/0,25
Хлорофилл a / Chlorophyll a	-0,46	0,55	0,56
Хлорофилл b / Chlorophyll b	-0,39	0,70	0,47
Каротиноиды / Carotenoids	-0,46	0,59	0,52
Основания Шиффа / Schiff bases	-0,75	0,59	0,05
Диеновые конъюгаты Conjugated dienes	-0,79	0,15	0,40
Фенолы / Phenols	-0,75	-0,18	-0,39
Флавоноиды / Flavonoids	-0,89	-0,32	0,12
Каталаза / Catalase	0,87	0,03	-0,06
Пероксидаза / Peroxidase	-0,23	0,16	0,26
Объясняемая дисперсия, % Dispersion explained, %	39	26	19

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые ($p \leq 0,05$) значения факторных нагрузок. Для содержания тяжёлых металлов в почвах приведены факторные нагрузки по содержанию подвижной формы (числитель) и кислоторастворимой формы (знаменатель).

Note: statistically significant ($p \leq 0.05$) factor loadings are in bold. Factor loadings for heavy metals in soils are separate for mobile form (numerator) and acid-soluble form (denominator).

содержанию ТМ в растениях, где Со занимает пятое место, в ряду по содержанию ТМ в почвах он находится на третьем месте. Влияние Со на растения менее выражено, так как он обладает низкой способностью к транслокации. В то же время, вклад Fe оказался менее значимым в связи с его низкой подвижностью в почве.

Заключение

Получены регрессионные уравнения, связывающие содержание пигментов фотосинтеза в листьях мать-и-мачехи с уровнем Cu, Fe, Mn и Zn как в самих растениях, так и в почвах. Содержание фенольных антиоксидантов находилось в обратной взаимосвязи с концентрацией Cu и Mn в растениях. Содержание подвижной формы Fe, Zn и Cu в почвах позволяет прогнозировать содержание этих металлов в растениях мать-и-мачехи. Составлен ряд биохимических показателей по значимости их изменения в условиях загрязнения ТМ: хлорофилл *a* > хлорофилл *b* > каротиноиды > фенолы = основания Шиффа > флавоноиды > каталаза > диеновые конъюгаты > пероксидаза. Содержание ТМ в растениях по значимости влияния на биохимические показатели изменялось в ряду: Cd > Pb > Fe > Ni > Co > Cr > Mn > Cu > Zn. Кадмий и свинец занимают первое место по аналогичному ряду содержания ТМ в почвах: Cd > Pb > Co > Zn > Mn > Ni > Fe > Cr > Cu.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Тюменской области № 20-45-720011.

Литература

1. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – a review // *Environmental Pollution*. 2019. V. 249. P. 200–207.
2. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management // *Environment International*. 2019. V. 125. P. 365–385.
3. Kalaivanan D., Ganeshamurthy A.N. Mechanisms of heavy metal toxicity in plants // *Abiotic stress physiology of horticultural crops* / Eds. N.K. Srinivasa Rao, K.S. Shivashankara, R.H. Laxman. India: Springer, 2016. P. 85–102.
4. Yruela I. Transition metals in plant photosynthesis // *Metallomics*. 2013. V. 5. P. 1090–1109.
5. Скугорева С.Г., Ашихмина Т.Я., Фокина А.И., Лялина Е.И. Химические основы токсического действия тяжёлых металлов (обзор) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2016. № 1. С. 4–13.
6. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Мальцева Е.Ю., Фролов Е.М., Бессережнова М.И. Антиоксидантный статус растений в условиях загрязнения кадмием городской среды // *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта*. 2011. № 7. С. 16–23.
7. Фазлиева Э.Р., Киселева И.С. Биохимические реакции растений *Tussilago farfara* L. из природных местообитаний с разным уровнем техногенного загрязнения на избыток меди в среде // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 2011. № 3. С. 246–256.
8. Lei Y., Korpelainen H., Li C. Physiological and biochemical response to high Mn concentrations in two contrasting *Populus cathayna* populations // *Chemosphere*. 2007. V. 68. P. 686–694.
9. Берсенева А.Г. Содержание тяжёлых металлов в почвах на территориях промышленных предприятий города Тюмени // *Вестник КрасГАУ*. 2015. № 6. С. 41–44.
10. Шигабаева Г.Н. Тяжёлые металлы в почвах некоторых районов г. Тюмени // *Вестник ТюмГУ. Экология и природопользование*. 2015. № 2. С. 92–102.
11. Seleznev A., Rudakov M. Some geochemical characteristics of puddle sediments from cities located in various geological, geographic, climatic and industrial zones // *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2019. V. 14. P. 95–104.
12. Konstantinova E., Minkina T., Sushkova S., Konstantinov A., Rajput V.D., Sherstnev A. Urban soil geochemistry of an intensively developing Siberian city: a case study of Tyumen, Russia // *Journal of Environmental Management*. 2019. V. 239. P. 366–378.
13. Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Wagner H., Verpoorte R., Heinrich M. Medicinal plants of the Russian pharmacopeia; their history and applications // *Journal of Ethnopharmacology*. 2014. V. 154. P. 481–536.
14. Jaric S., Kostic O., Mataruga Z., Pavlovic D., Pavlovic M., Mitrovic M., Pavlovic P. Traditional wound-healing plants used in the Balkan Region (Southeast Europe) // *Journal of Ethnopharmacology*. 2018. V. 211. P. 311–328.
15. Petukhov A., Kremleva T., Petukhova G., Khritokhin N. Biochemical responses of medicinal plant *Tussilago farfara* L. to elevated heavy metal concentrations in soils of urban areas // *Toxics*. 2021. V. 9. No. 7. P. 171–182.
16. Petukhov A.S., Kremleva T.A., Petukhova G.A., Khritokhin N.A. Translocation of heavy metals in herbs under urban anthropogenic pollution conditions // *Environmental Processes*. 2020. V. 7. P. 1173–1196.
17. Петухов А.С., Кремлева Т.А., Петухова Г.А., Хритохин Н.А. Влияние антропогенного загрязнения среды г. Тюмени на показатели жизнедеятельности травянистых растений // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2021. Т. 21. № 1. С. 87–98
18. Шульгин И.А., Ничипорович А.А. Расчёт содержания пигментов с помощью номограмм // *Хлорофилл*. Минск: Наука и техника, 1974. С. 127–136.

19. Шведова А.А., Полянский Н.Б. Метод определения конечных продуктов перекисного окисления липидов в тканях – флуоресцирующих шиффовых оснований // Исследование синтетических и природных антиоксидантов *in vitro* и *in vivo*: Сборник научных статей / Под ред. Е.Б. Бурлаковой. М.: Наука, 1992. С. 72–73.

20. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П., Перуанский Ю.В., Луковникова Г.А., Иконникова М.И. Методы биохимического исследования растений. Л.: Агропромиздат, 1987. 456 с.

21. Королюк М.А., Иванова Л.И., Майорова Н.О., Токарев В.Е. Метод определения активности каталазы // Лабораторное дело. 1988. № 1. С. 16–22.

22. Nikolic M., Pavlovic J. Plant responses to iron deficiency and toxicity and iron use efficiency in plants // Plant Micronutrient Use Efficiency. 2018. V. 1. P. 55–69.

23. Shabbir Z., Sardar A., Shabbir A.A., Abbas G., Shamshad S., Khalid S., Natasha, Murtaza G., Dumat C., Shahid M. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127436–127565.

24. Huheey J.E. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. New York: Harper and Row Publisher, 1994. 347 p.

25. Arif N., Yadav V., Singh S., Kushwaha B.K., Singh S., Trupathi D.K., Vishwakarma K., Sharma S., Dubey N.K., Chauhan D.K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals // Plant Response to Xenobiotics / Eds. A. Singh, S. Prasad, R. Singh. Springer, Singapore, 2016. P. 97–125.

26. Jouili H., Bouazizi H., Ferjani E.E. Plant peroxidases: biomarkers of metallic stress // Acta Physiologica Plant. 2011. V. 33. P. 2075–2082.

27. Li J., Jia Y., Dong R., Huang R., Liu P., Li X., Wang Z., Liu G., Chen Z. Advances in the mechanisms of plant tolerance to manganese toxicity // International Journal of Molecular Sciences. 2019. V. 20. P. 5096–5111.

References

1. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – a review // Environmental Pollution. 2019. V. 249. P. 200–207. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.020

2. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management // Environment International. 2019. No. 125. P. 365–385. doi: 10.1016/j.envint.2019.01.067

3. Kalaivanan D., Ganeshamurthy A.N. Mechanisms of heavy metal toxicity in plants // Abiotic stress physiology of horticultural crops. / Eds. N.K. Srinivasa Rao, K.S. Shivashankara, R.H. Laxman. India: Springer, 2016. P. 85–102. doi: 10.1007/978-81-322-2725-0

4. Yruela I. Transition metals in plant photosynthesis // Metallomics. 2013. V. 5. P. 1090–1109. doi: 10.1039/c3mt00086a

5. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019

6. Chupahina G.N., Maslennikov P.V., Mal'ceva E.Ju., Frolov E.M. Plants antioxidant status in conditions of cadmium urban pollution // Vestnik Baltiyskogo federal'nogo universiteta im. I. Kanta. 2011. No. 7. P. 16–23 (in Russian).

7. Fazlieva Je.R., Kiseleva I.S. Biochemical reactions of *Tussilago farfara* L. from areas with different levels of copper anthropogenic pollution // Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. 2011. No. 3. P. 246–256 (in Russian).

8. Lei Y., Korpelainen H., Li C. Physiological and biochemical response to high Mn concentrations in two contrasting *Populus cathayna* populations // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 686–694. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.066

9. Berseneva A.G. The content of the heavy metals in soils on the territory of the industrial enterprises in Tyumen // Vestnik KrasGAU. 2015. No. 6. P. 41–44 (in Russian).

10. Shigabaeva G.N. Heavy metals in soils of several districts of Tyumen // Vestnik TymGU. Ekologiya i prirodopolzovanie. 2015. No. 2. P. 92–102 (in Russian).

11. Seleznev A., Rudakov M. Some geochemical characteristics of puddle sediments from cities located in various geological, geographic, climatic and industrial zones // Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences. 2019. V. 14. P. 95–104. doi: 10.26471/cjees/2019/014/062

12. Konstantinova E., Minkina T., Sushkova S., Konstantinov A., Rajput V.D., Sherstnev A. Urban soil geochemistry of an intensively developing Siberian city: a case study of Tyumen, Russia // Journal of Environmental Management. 2019. V. 239. P. 366–378. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.095

13. Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Wagner H., Verpoorte R., Heinrich M. Medicinal plants of the Russian pharmacopeia; their history and applications // Journal of Ethnopharmacology. 2014. V. 154. P. 481–536. doi: 10.1016/j.jep.2014.04.007

14. Jaric S., Kostic O., Mataruga Z., Pavlovic D., Pavlovic M., Mitrovic M., Pavlovic P. Traditional wound-healing plants used in the Balkan Region (Southeast Europe) // Journal of Ethnopharmacology. 2018. V. 211. P. 311–328. doi: 10.1016/j.jep.2017.09.018

15. Petukhov A., Kremleva T., Petukhova G., Khritokhin N. Biochemical responses of medicinal plant *Tussilago farfara* L. to elevated heavy metal concentrations in soils of urban areas // Toxics. 2021. V. 9. No. 7. P. 171–182. doi: 10.3390/toxics9070171

16. Petukhov A.S., Kremleva T.A., Petukhova G.A., Khritokhin N.A. Translocation of heavy metals in herbs under urban anthropogenic pollution conditions //

Environmental Processes. 2020. V. 7. P. 1173–1196. doi: 10.1007/s40710-020-00470-3

17. Petukhov A.S., Kremleva T.A., Petukhova G.A., Hritohin N.A. Impact of anthropogenic pollution in Tyumen on herbs vital activity parameters // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Himiya. Biologiya. Yekologiya*. 2021. V. 21. No. 1. P. 87–98 (in Russian).

18. Shulgin I.A., Nichiporovich A.A. Calculation of pigments content using nomograms // *Chlorophyll: Collection of scientific articles* / Ed. E.B. Burlakova. Minsk: Nauka i tekhnika, 1974. P. 127–136 (in Russian).

19. Shvedova A.A., Polyanskii N.B. Method of Schiff bases determination in tissues // *Study of synthetic and natural antioxidants in vitro and in vitro*. Moskva: Nauka, 1992. P. 72–73 (in Russian).

20. Ermakov A.I., Arasimovich V.V., Yarosh N.P., Peruanskiy Y.V., Lukovnikova G.A., Ikonnikova M.I. Methods of plants biochemical research. Leningrad: Agropromizdat, 1987. 456 p. (in Russian).

21. Koroljuk M.A., Ivanova L.I., Majorova N.O., Tokarev V.E. Method for catalase activity determination // *Laboratornoe Delo*. 1988. No. 1. P. 16–22 (in Russian).

22. Nikolic M., Pavlovic J. Plant responses to iron deficiency and toxicity and iron use efficiency in plants //

Plant Micronutrient Use Efficiency. 2018. V. 1. P. 55–69. doi: 10.1016/B978-0-12-812104-7.00004-6

23. Shabbir Z., Sardar A., Shabbir A., Abbas G., Shamsad S., Khalid S., Natasha, Murtaza G., Dumat C., Shahid M. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment // *Chemosphere*. 2020. V.259. P.127436–127565. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127436

24. Huheey J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York: Harper and Row Publisher, 1994. 347 p.

25. Arif N., Yadav V., Singh S., Kushwaha B.K., Singh S., Trupathi D.K., Vishwakarma K., Sharma S., Dubey N.K., Chauhan D.K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals // *Plant Response to Xenobiotics* / Eds. A. Singh, S. Prasad, R. Singh. Springer, Singapore, 2016. P. 97–125. doi: 10.1007/978-981-10-2860-1_5

26. Jouili H., Bouazizi H., Ferjani E.E. Plant peroxidases: biomarkers of metallic stress // *Acta Physiol Plant*. 2011. V. 33. P. 2075–2082. doi: 10.1007/s11738-011-0780-2

27. Li J., Jia Y., Dong R., Huang R., Liu P., Li X., Wang Z., Liu G., Chen Z. Advances in the mechanisms of plant tolerance to manganese toxicity // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. V. 20. P. 5096–5111. doi: 10.3390/ijms20205096