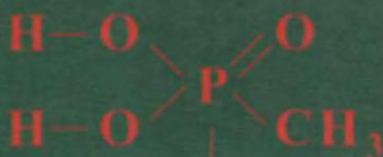


С.Г. Скугорева, С.Ю. Огородникова,
Т.К. Головки, Т.Я. Ашихмина

ФИТОТОКСИЧНОСТЬ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РТУТИ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР • ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ

*С.Г. Скугорева, С.Ю. Огородникова,
Т.К. Головки, Т.Я. Ашихмина*

ФИТОТОКСИЧНОСТЬ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РТУТИ

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2008

Скугорева С.Г., Огородникова С.Ю., Головки Т.К., Ашихмина Т.Я. **Фитотоксичность фосфорорганических соединений и ртути** / Под ред. Т.К. Головки. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. ISBN 5-7691-1954-3.

Рассмотрено влияние фосфорорганических ксенобиотиков – метилфосфоновой кислоты (МФК) и глифосата – на жизнедеятельность растений. Экспериментально доказано, что независимо от способа обработки растений токсичность МФК для корней выражена сильнее, чем для побегов. МФК влияет на биохимические процессы в почве, что проявляется в изменении активности почвенных ферментов. Выявлены закономерности биоаккумуляции и распределения ртути по органам растений. Показано, что степень фитотоксичности зависит от дозы металла, условий выращивания и функционального состояния растений, видо- и сортоспецифична. Исследована динамика содержания ртути в системе почва – растение, дана оценка барьерной функции корней по отношению к ртути. Установлено, что фитотоксичность МФК и ртути обусловлена их способностью вызывать в клетках окислительный стресс, что проявляется в изменении роста, антиоксидантной системы растений, водного режима, содержания пигментов и интенсивности дыхания растений. Предложены растения в качестве тест-объектов для экологического мониторинга загрязненных почв.

Книга предназначена для специалистов в области экологии, биологии, агрохимии и экотоксикологии.

Ил. 43. Табл. 43. Библиогр. 333 назв.

Skugoreva S.G., Ogorodnikova S.Y., Golovko T.K., Ashikhmina T.Y. **Phytotoxicity of Phosphororganic Substances and Mercury**. Ekaterinburg: Ural Division RAS, 2008.

In the monograph the impact of phosphororganic xenobiotic – methylphosphonic acid (MPA) and glyphosate on plants is considered. It has been experimentally proved that the degree of MPA toxicity is higher in roots than in shoots, irrespective of the way of plant treatment. MPA influences soil biochemical process, that is shown in change of soil enzyme activity. The regulation of bioaccumulation and distribution mercury within plants organs is found out. It is demonstrated that phytotoxicity degree depends on metal dose, growth condition and functional state of plants, it has species and breed specifications. Mercury dynamics in the system "soil-plant" has been investigated and mercury barrier function of roots is evaluated. It is stated that MPA and mercury phytotoxicity is conditioned by the ability of these substances to stimulate oxidation stress in cells. It is marked by change in growth rate, antioxidant system of plants, water regime, pigment complex and respiration. Certain plants are suggested that can serve as a test objects for ecological monitoring of soil pollution.

The book can be of interest for specialists in ecology, biology, agrochemistry and ecotoxicology.

Fig. 43. Tabl. 43. Bibl. 333.

Рецензенты

доктор биологических наук профессор Л.И. Домрачева
доктор биологических наук профессор А.М. Маркаров

ВВЕДЕНИЕ

* * *

В работе «Об автотрофности человека» основоположник учения о биосфере В.И. Вернадский (1925 г.) писал, что в биосфере существует великая геологическая сила. Эта сила есть разум человека. От того, чем руководствуется, какие цели преследует человек, зависит его отношение к природе. Как отмечают многие ученые, человечество стоит на пороге глобального экологического кризиса, который может перерасти в экологическую катастрофу.

Главными чертами кризисного состояния являются истощение ресурсов, перенаселение и загрязнение биосферы чуждыми для нее веществами – ксенобиотиками. Опасны ксенобиотики тем, что многие из них очень устойчивы в окружающей среде, а биodeградация этих соединений в живых организмах протекает очень медленно. Благодаря большому разнообразию ферментных систем, лишь некоторые представители животного и растительного мира могут полностью метаболизировать ксенобиотики. В условиях современного экологического кризиса в биосферу поступает большое количество токсичных соединений, которые в полном объеме не разрушаются под действием абиотических факторов и живого вещества биосферы. В итоге происходит их накопление в почвах, природных водах, воздухе, аккумуляция в живых организмах, что приводит к нарушению процессов жизнедеятельности. Таким образом, человек, производя новые, уникальные по свойствам вещества, создает опасность для биосферы, живых организмов и своего здоровья.

Наиболее опасными и распространенными загрязнителями окружающей среды являются пестициды (Федоров, Яблоков, 1999) и различные соединения тяжелых металлов (Бутовский, 2004). Пестициды объединяют большую группу соединений, разнообразных по своему составу и свойствам. Они применяются для уничтожения сорняков и вредных для сельского хозяйства организмов. Использование пестицидов началось давно, но в последнее столетие ежегодно появляются все новые виды пестицидов и увеличиваются объемы их поступления в агроэкосистемы. Особенность этих соединений состоит в том, что они созданы для уничтожения живых организмов и вносятся в окружающую среду намеренно в больших ко-

личествах. Пестициды вызывают различные негативные, часто необратимые, изменения в живых организмах, гибель наиболее чувствительных видов приводит к нарушению возрастной и половой структуры популяций, снижению устойчивости сообществ, химическому загрязнению экосистем и биосферы в целом (Пестициды в экосистемах..., 1994).

В связи с прикрепленным образом жизни высшие растения в большей степени подвержены влиянию пестицидов и различных соединений, образующихся в окружающей среде при их деструкции. Примером таких соединений является метилфосфоновая кислота, образующаяся при гидролизе фосфорорганических соединений – метилфосфонатов. Метилфосфонаты составляют основу фосфорсодержащих отравляющих веществ (Франке, 1973) и фосфорорганических пестицидов (Мельников, 1987; Захаренко, 1990). Гербицид глифосат является производным метилфосфоновой кислоты (действующее вещество – N-фосфометилглицин) (Жемчужин, 1985) и разрешен к применению в России (Справочник пестицидов..., 2002). Для уничтожения сорной растительности используют глифосат в концентрациях 0.01–0.02 моль/л. Известно, что и более низкие концентрации оказывают влияние на гормональный статус растений (Заякина и др., 1999). Можно ожидать, что метилфосфоновая кислота (МФК), попадая в окружающую среду в низких концентрациях, также будет оказывать действие на растения и почву. Однако действие метилфосфоновой кислоты практически не изучено.

Высокой токсичностью и степенью аккумуляции обладают тяжелые металлы (ТМ) (Алексеев, 1987). Более чем в 100 городах России концентрации ряда ТМ значительно превышают их предельно допустимые значения (Черных, Овчаренко, 2002). Высшие растения без особого вреда для себя могут содержать опасные для животных и человека концентрации ТМ. Существуют растения-гипераккумуляторы, способные накапливать ТМ в концентрациях, во много раз превосходящих их содержание в почве (Baker, 1981; Baker, Brooks, 1989; Brooks et al., 1998). Однако для большинства растений высокие концентрации ТМ токсичны.

Ртуть является одним из наиболее опасных ТМ (Мартин, 1993). В соответствии с ГОСТ 17.4.1.02–83 по степени токсического действия на биоту ртуть относится к первому классу опасности (Черных и др., 2001). Изучены эффекты различных соединений ртути на организм человека и животных (Трахтенберг, Иванова, 1984; Казначеев, Дарянин, 1989; Кузубова и др., 2000), определены се предельно допустимые концентрации (ПДК) в почве, воздухе, воде (Перельсон..., 1991). Исследования реакций растений на присутствие рту-

ти в среде выращивания, а также динамики содержания токсиканта в системе почва – растение немногочисленны. Как отмечено в обзорах (Минсеев и др., 1983; Алексеев, 1987; Patra, Sharma, 2000), полученные данные фрагментарны и зачастую противоречивы.

Учитывая актуальность проблемы химического загрязнения среды, мы обобщили результаты собственных исследований и имеющиеся в литературе сведения об эффектах воздействия тяжелых металлов и фосфорорганических ксенобиотиков на дикорастущие и культурные растения. В книге рассмотрены закономерности аккумуляции и распределения ртути в растениях при загрязнении почвы и внесении солей ртути в питательный раствор. Показано, что метилфосфонаты в низких концентрациях оказывают системное действие, независимо от способа применения. Фитотоксичность МФК и ртути сильнее проявляется в корнях, чем в побегах. Выявлены видо- и сортоспецифичность устойчивости растений к этим токсикантам. Предложены растения в качестве тест-объектов для проведения экологического мониторинга окружающей среды.

Авторы выражают искреннюю благодарность и признательность за ценные советы и помощь сотрудникам лаборатории экологической физиологии растений и лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН, сотрудникам лаборатории биоиндикации и биотестирования РЦГЭКиМ по Кировской области. Признательны Е.М. Лаптевой за консультации и А.Н. Низовцеву за помощь в определении содержания ртути на анализаторе РА-915+.

Исследования частично поддержаны грантом РФФИ (04-04-48255) и грантом УрО РАН для молодых ученых.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ – ГЛОБАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА СОВРЕМЕННОСТИ

* * *

В настоящее время в связи с усилением темпов технического развития и потребления природных ресурсов загрязнение окружающей среды отходами, выбросами, сточными водами всех видов промышленного производства, сельского хозяйства, коммунального хозяйства городов приобрело глобальный характер и поставило человечество на грань экологической катастрофы. К концу XX столетия на нашей планете добывалось около 100 млрд т различных руд, горючих ископаемых, строительных материалов. При этом в результате хозяйственной деятельности человека в биосферу поступило более 200 млн т диоксида углерода, около 146 млн т диоксида серы, 53 млн т оксидов азота и других химических соединений. Побочными продуктами деятельности промышленных предприятий явились также 32 млрд м³ неочищенных сточных вод и 250 млн т пыли (Арустамов, 2004).

Термин «загрязнение» стал обыденным, наводящим на мысли об отравленных воде, воздухе и почве. Однако на самом деле эта проблема гораздо сложнее. Загрязнению невозможно дать простое определение, так как оно может включать в себя сотни факторов, связанных с самыми разными источниками (Небел, 1993). Под загрязнением окружающей среды понимают поступление в биосферу любых твердых, жидких и газообразных веществ или видов энергии (теплота, звук, радиоактивность и др.) в количествах, оказывающих вредное влияние на человека, животных и растения как непосредственно, так и косвенным путем (Орлов и др., 2002). Н.Ф. Реймерс (1990) определяет загрязнение окружающей среды как «привнесение в среду или возникновение в ней новых, обычно не характерных для нее физических, химических, информационных или биологических факторов, или превышение естественного среднего уровня содержания данных факторов в среде, приводящее к негативным по-

Таблица 1

**Масштабы антропогенного воздействия на биосферу
(по: Скурлатов, Дука, Мизити, 1994)**

Извлечение из биосферы в год	Поступление в биосферу в год
Полезные ископаемые – 100 млрд т	Химические вещества – 100 тыс. наименований
Металлы – 800 млн т	Синтетические материалы – 60 млн т
	Минеральные удобрения – 500 млн т
	Пестициды – 5 млн т
	Железо – 50 млн т
	Жидкий сток – 500 млрд м ³
	Твердый сток – 17.4 млрд т
	Углекислый газ – 20 млрд т
	Сернистый газ – 150 млн т

следствиям». По определению А.С. Степановских (2000), загрязнение – любое внесение в ту или иную экологическую систему не свойственных ей живых и неживых компонентов, физических или структурных изменений, прерывающих или нарушающих процессы круговорота и обмена веществ, потоки энергии со снижением продуктивности или разрушением данной экосистемы.

Загрязнение окружающей среды может возникать вследствие естественных причин: землетрясений, вулканической деятельности, биологического самозагрязнения водоемов и эрозии почв (Коробкин, Передельский, 2003). Однако обычно под загрязнением понимают антропогенное загрязнение, т. е. загрязнение окружающей среды в результате хозяйственной деятельности человека. О масштабах антропогенного воздействия на биосферу можно судить по данным, представленным в табл. 1.

При классификации загрязнений используют различные критерии: природа загрязнителей, агрегатное состояние загрязняющего вещества, стойкость загрязнения в окружающей среде, способ поражения человеческого организма, вид и качество природной среды, где распространяется загрязнение. Наиболее часто классификацию загрязнений основывают на природе загрязнителей – химическое, физическое, биологическое загрязнение.

Наиболее опасным и широко распространенным является химическое загрязнение. При нем происходит появление в окружающей среде веществ, отсутствующих в ней ранее или изменяющих естественную концентрацию до уровня, превышающего норму (Юфит,

2002). В окружающую среду могут поступать вещества разной степени токсичности и характеризующиеся различной устойчивостью. По оценке Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), из более чем 6 млн известных химических соединений практически используется около 500 тыс.; из них 40 тыс. веществ обладают вредными для человека свойствами, а 12 тыс. – токсичны (Орлов и др., 2002).

Источники загрязняющих веществ разнообразны, а виды отходов и характер их воздействия на компоненты биосферы многочисленны. К основным источникам загрязнения относятся транспорт, тепловая и атомная энергетика, промышленное и сельскохозяйственное производство, коммунальное хозяйство городов.

На долю автотранспорта приходится 50 % от общего валового выброса загрязняющих веществ в атмосферу (Бурков, 2005). Развитие автомобильного транспорта привело к загрязнению атмосферы монооксидом углерода – CO, оксидами азота – NO_x, углеводородами – C_xH_y, диоксидом серы – SO₂, тяжелыми металлами (преимущественно свинцом), в небольших количествах альдегидами, сажей, бензапиреном и др. В состав выхлопных газов автотранспорта входит более 200 компонентов. Постоянное возрастание масштабов морских перевозок вызвало почти повсеместное загрязнение морей и океанов нефтью и нефтепродуктами (Голдовская, 2005). При работе тепловых электростанций происходит загрязнение воздуха оксидами углерода и серы, образуются огромные количества твердых отходов (шлаков, золы). Атомные электростанции служат источником радиоактивного загрязнения биосферы (Орлов и др., 2002).

Развитие промышленности и возникновение многочисленных «городов-заводов» в различных регионах нашей страны привели к значительному загрязнению окружающей среды. Промышленные предприятия загрязняют биосферу твердыми отходами, газовыми выбросами и сточными водами, содержащими самые разные неорганические и органические вещества (металлы, неметаллы, оксиды, кислоты, щелочи, соли, углеводороды, альдегиды, карбоновые кислоты, спирты, фенол, бензол и др.). При эксплуатации металлургических заводов образуются огромные количества твердых отходов (огарки, шлаки и др.), которые складываются на больших площадях, оказывая негативное влияние на атмосферу, поверхностные и подземные воды, почвенный покров (пыление, выделение газов). В настоящее время в России работает более 400 металлургических, 600 химических и нефтехимических производств (Ревич, 2007). Большинство индустриальных гигантов сосредоточено на Урале, в Поволжье, Сибири, на Дальнем Востоке и даже в приарктическом регионе, где воздействие загрязненной окружающей среды на здоро-

вые населения происходит на фоне крайне тяжелых климатических условий. Почти все обследованные территории претендовали на статус зон чрезвычайной экологической ситуации. Это территории с высоким уровнем загрязнения окружающей среды бензапиреном, свинцом, никелем и диоксинами. К ним относятся города Братск и Каменск-Уральский, где находятся алюминиевые заводы; города с крупными металлургическими заводами – Нижний Тагил, Магнитогорск, Череповец; Орск, Чапаевск; Ангарск и Новокуйбышевск с нефтеперерабатывающими предприятиями, а также Новочеркасск Ростовской области с крупнейшим в Европе электродным заводом (Ревич, 2007).

Массовое применение минеральных удобрений и химических средств защиты растений привело к появлению ядохимикатов в атмосфере, почве и природных водах, к загрязнению биогенными элементами водоемов, водотоков и сельскохозяйственной продукции (нитраты, пестициды и др.) (Голдовская, 2005). При горных разработках на поверхность земли извлекаются миллионы тонн разнообразных, зачастую фитотоксичных горных пород, образующих пылящие и горящие терриконы и отвалы (Орлов и др., 2002). Значительным источником загрязнения являются коммунально-бытовые сточные воды больших городов, которые неполностью очищаются и сбрасываются в загрязненном виде. Объем сточных вод в мире достигает 450 км³ в год. В городскую канализацию поступают промышленный и поверхностный стоки. Коммунальное хозяйство городов дает также большое количество твердых бытовых отходов (ТБО), содержащих макулатуру, металлы, пластмассу, стекло, пищевые отходы и т. д. Ежегодно в России образуется около 130 млн т ТБО (Голдовская, 2005).

Таким образом, источников химического загрязнения много, и большинство из них поставляет в биосферу не одно, а несколько десятков загрязняющих веществ.

Химические загрязнители попадают в окружающую среду различными путями (Тинсли, 1982), большая их часть поступает в виде отходов. Существование человека неизбежно связано с образованием отходов и около 94 %, взятых у природы и использованных неэффективно ресурсов возвращается в среду в виде отходов, обилие и вредность которых создает угрозу существованию самого человека (Гринин, Новиков, 2002). Считают, что неблагоприятные условия окружающей среды обуславливают от 25 до 33 % заболеваний, регистрируемых в мире (Вигдорович, Габелко, 2004).

Поведение отходов в окружающей среде разнообразно, оно существенно влияет на ход химических процессов в атмосфере, водо-

емах и на суше. Используя модель устойчивого состояния, каждую из этих сред можно представить в качестве резервуара. Процессы в резервуарах взаимосвязаны. Между отдельными резервуарами имеют место крупные и продолжительные потоки химических веществ. Попад первоначально от источника в одну из природных сред, вещества загрязняют и другие среды (Юсфин и др., 2002). Так, применение избыточных количеств азотных удобрений приводит к загрязнению почвы, а затем подземных и поверхностных вод. Из почвы нитраты попадают в растения, далее – в организм животных и человека, вызывая заболевание – нитратную метгемоглобинемию (Добровольский, 2003). Кроме того, вынос материала из одного резервуара может иметь очень сильное воздействие на «принимающий» резервуар. Например, природный поток восстановительной газообразной серы из океана в атмосферу практически не влияет на химический состав морской воды, но играет ведущую роль в химии кислот и оснований в атмосфере, а также влияет на количество образующихся облаков (Юсфин и др., 2002).

Разнообразные химические вещества, образующиеся в результате хозяйственной деятельности человека, могут оказывать различное воздействие на экосистемы Земли и биосферу в целом. Различают два типа воздействия на экосистемы (Юсфин и др., 2002).

1. Еще В.И. Вернадский (1967) пришел к важному выводу о том, что хозяйственная деятельность человека является более мощным фактором, чем все природные процессы, вместе взятые. К концу второго тысячелетия вмешательство человека в естественный круговорот элементов в биосфере стало настолько велико, что в научной литературе появился термин «антропогенный круговорот веществ», или «ресурсный цикл». Его особенностью является незамкнутость и «открытый характер» (Николайкин и др., 2003). В ходе хозяйственной деятельности большое количество химических веществ, находящихся в малоподвижной форме в резервном фонде, переводится в обменный фонд, который характеризуется высокой скоростью обмена, что вызывает заметные напряжения в биосфере (Арустамов, 2004). В пределах экосистем из-за незамкнутости цикла появляется множество подвижных соединений-загрязнителей, оказывающих негативное влияние на биоту. За последние несколько сотен лет человеческая деятельность нарушила круговороты элементов (C, S, N и P), которые существовали в течение всей истории Земли. Так, сжигание топлива, интенсивное сведение лесов, негативное воздействие человека на почву привели к росту содержания углекислого газа в атмосфере, тем самым нарушая круговорот углерода. Деформируя и разрушая экосисте-

мы, особенно лесные, человек существенно изменил круговорот воды, что привело к опустыниванию (Экологические проблемы..., 1997). По мнению В.В. Добровольского (2003), увеличение темпов добычи руд тяжелых металлов привело к антропогенным биогеохимическим аномалиям.

2. Поступление в окружающую среду необычных, несвойственных окружающей среде веществ, или ксенобиотиков, которые практически не включаются в элементные циклы С, N, S или Р (Голдовская, 2005). Влияние этих веществ на окружающую среду предсказать сложно, так как не существует подобных им природных соединений, поведение которых уже изучено. Новое вещество может казаться безвредным из-за недостатка знаний, что может привести к непредвиденным, а порой и пагубным последствиям. Так, хлорфторуглероды из-за химической инертности считали абсолютно безвредными для окружающей среды. Это оказалось верным для всех природных резервуаров, за исключением стратосферы, где они подвергаются распаду под влиянием солнечного излучения, что приводит к разрушению озона и утончению озонового экрана (Юсфин и др., 2002).

К ксенобиотикам относятся лекарственные препараты, пестициды, промышленные яды, отходы производств, синтетические полимерные материалы и др. Ксенобиотики действуют на всех уровнях: молекулярном, клеточном, организменном и экосистемном. Они вызывают замедление, а в ряде случаев остановку метаболических процессов, обеспечивающих рост, развитие, размножение.

В настоящее время из общего числа токсичных соединений выделяют суперэкотоксиканты, которые в малых дозах оказывают индущирующее или ингибирующее воздействие на ферменты. К ним относятся хлорированные диоксины и дибензофураны, радионуклиды, некоторые тяжелые металлы, хлор- и фосфорорганические пестициды. Человек подвергается воздействию суперэкотоксикантов при дыхании, они поступают в организм с продуктами питания растительного и животного происхождения, с водой. Для них характерна высочайшая подвижность в биосфере, что определяет комплексный характер их воздействия на организм человека и животных (Юсфин и др., 2002). Отдаленными последствиями могут стать мутагенный (мутации в организме), тератогенный (аномальное развитие плода), канцерогенный (рак), гонадотоксический (изменения половых клеток), эмбриотропный (негативное воздействие на плод) и порфиrogenный (нарушение обмена продуктов распада) эффекты, а также подавление клеточного иммунитета, поражение внутренних органов и истощение организма (Бурков, 2005).

Исследования ответных реакций живых организмов на воздействие суперэкоотоксикантов показали, что они в большей или меньшей степени действуют практически на все биомишени и системы организма, реализуя свое токсическое влияние одновременно по различным механизмам. При этом суммарный эффект адекватен эффекту при комбинированном действии двух или более веществ, включая суммирование (аддитивность), внутреннее потенцирование (синергизм) и антагонизм (Юсфин и др., 2002).

Способы проникновения токсикантов в организм человека могут быть разными. Летучие соединения попадают преимущественно с воздухом, липофильные вещества легко сорбируются и проникают через кожу, а гидрофильные полярные – через различные отделы пищеварительного тракта (Вигдорович, Габелко, 2004). Биологическая устойчивость может обуславливать накопление ксенобиотика в некоторых тканях до опасного уровня или его биоаккумуляцию, заключающуюся в том, что малые, кажущиеся безвредными дозы, получаемые в течение длительного периода, накапливаются в организме, создают в итоге токсичную концентрацию и наносят ущерб здоровью (Небел, 1993).

Биоаккумуляция происходит, во-первых, из-за отсутствия или низкой активности биodeградации. Например, соединения тяжелых металлов трудно разрушить или преобразовать в ходе химических процессов. Хлорсодержащие углеводороды разлагаются при очень высокой температуре, но в большинстве случаев в организме нет ферментов, способных их расщепить. Во-вторых, эти вещества легко поглощаются, а если и выводятся, то крайне медленно. Организм не способен освободиться от них с мочой, поскольку тяжелые металлы прочно связываются с белками, а галогенированные углеводороды растворяются в жирах гораздо лучше, чем в воде. В результате, поступая с воздухом, пищей и жидкостями, эти вещества удерживаются и накапливаются в организме, как в фильтре.

Биоаккумуляция может усугубляться в пищевой цепи. Организмы, находящиеся в ее начале, поглощают ядохимикаты из внешней среды и аккумулируют их в своих тканях. Питаясь этими организмами, животные следующего трофического уровня получают исходно более высокие дозы, накапливают более высокие концентрации. В результате на вершине данной пищевой цепи концентрация ядохимикатов в организмах может стать в 100 000 раз выше, чем во внешней среде. Неудивительно, что при этом случаются летальные исходы. Такое накопление вещества через пищевую цепь называют биомагнификацией, в отличие от биоконцентрирования, которое сводится к накоплению химиката из окружающей среды без учета его по-

ступления с пищей (Исидоров, 1999). Биоаккумуляция – это суммарный эффект биомagniфикации и биоконцентрирования. Примером биомagniфикации является тот факт, что за годы интенсивного применения дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) (1950–1975 гг.) 2.5 тыс. т этого вещества попало в Антарктиду, где токсикант обнаруживался в костях пингвинов (Бурков, 2005).

Химические загрязняющие вещества избирательно накапливаются в различных органах и тканях человека и животных. Обычно они аккумулируются в органах-мишенях – органах с интенсивными биохимическими процессами (в печени, почках, эндокринных железах). В этих органах происходят патологические изменения, степень которых определяется химической природой загрязняющего вещества и его дозой (Астафьева, 2006). Наиболее чувствительны к токсическому действию неорганических соединений белки, нуклеиновые кислоты и ферменты. Ионы неорганических соединений включаются в эти биополимеры на всех этапах биосинтеза, построения макромолекулярных структур органов и тканей и их биопревращений. Известно, что даже малые, сублетальные дозы ксенобиотиков вызывают хроническое отравление организмов, нарушают тонкую регуляцию межвидовых и внутривидовых взаимодействий, которые опосредованы различными хемомедиаторами и хеморегуляторами (Юрин, 2002; Вигдорович, Габелко, 2004).

Наибольшую опасность представляет проявление негативного воздействия поллютантов на организм через десятилетия и в последующих поколениях. Так, в результате загрязнения атмосферного воздуха в промышленных районах проявляются неспецифические биореакции в виде увеличения заболеваемости и смертности, снижения средней продолжительности жизни, нарушения иммунной системы, морфологического состава крови, физического развития детей.

Поступая в окружающую среду, загрязняющие вещества подвергаются процессам трансформации под действием абиотических и биотических факторов среды (Голдовская, 2005). Направленность трансформации под действием физико-химических факторов зависит от химического строения молекул веществ, среды (почва, воздух, вода), характера источников энергии и ее доступности. Абиотические факторы вызывают различные преобразования молекул веществ: гидролиз, окисление, восстановление, фотохимическое разложение и др.

Загрязняющие вещества при попадании в воду гидролизуются с образованием разнообразных продуктов (Астафьева, 2006). В ходе гидролиза может происходить детоксикация поллютантов. Например, в результате гидролитического разложения фосфорсодержащих

отравляющих веществ (эфиров фторметилфосфоновой кислоты) в окружающей среде накапливаются менее токсичные эфиры алкилфосфоновых кислот (Франке, 1973). Первой стадией деградации алкилсульфатов, входящих в состав поверхностно-активных веществ, является реакция гидролиза с образованием более простых по структуре соединений (спирт и гидросульфат натрия) (Рухляда, 1998).

Восстановительные процессы в окружающей среде реализуются обычно только в анаэробном окружении, например в донных отложениях. Так, пентахлорнитробензол в природе может восстанавливаться до пентахлоранилина, паратион – до аминопаратиона (Исидоров, 1999). Нередко персистентность (устойчивость) соединений увеличивается в анаэробных условиях, полихлорированные бифенилы накапливаются без изменения в донных отложениях (Майстренко, Ключев, 2004).

Окисление поллютантов может происходить в воздушной и водной средах. Активные формы кислорода (ионизированный кислород, гидроксильный радикал, атомарный кислород) характеризуются высокой окислительной активностью по сравнению с молекулярным кислородом, их образование в воздухе происходит под действием солнечных лучей. Поступившие в окружающую среду полициклические ароматические соединения (антрацен) окисляются до соответствующих хинонов, кислород может присоединяться к ненасыщенным соединениям с образованием перекисей (Исидоров, 1999).

Под влиянием солнечного излучения происходит прямое фотохимическое разложение поллютантов. Например, полное разложение пестицида пентахлорфенола происходит в течение 5–7 сут (Рухляда, 1998). Многие хлорорганические загрязняющие вещества очень медленно разлагаются под влиянием физических, химических и микробиологических факторов, однако при поглощении веществом УФ-излучения часто происходит отщепление атомов хлора. Так, при действии УФ-излучения в течение 48 ч ДДТ разлагается с образованием дихлордифенилдихлорэтена (ДДЕ) – соединения исключительно устойчивого, именно его обычно обнаруживают в среде (Юрин, 2002). Некоторые загрязняющие вещества полностью разлагаются в природе до простых неорганических молекул под действием солнечных лучей. Такое полное разрушение происходит, как правило, в случае адсорбированных на поверхности различных частиц химикатов. Например, многие хлорорганические пестициды, чрезвычайно устойчивые в водной и газовой средах, будучи адсорбированными на поверхности силикатных материалов, относительно быстро минерализуются даже под действием видимого света (Исидоров, 1999).

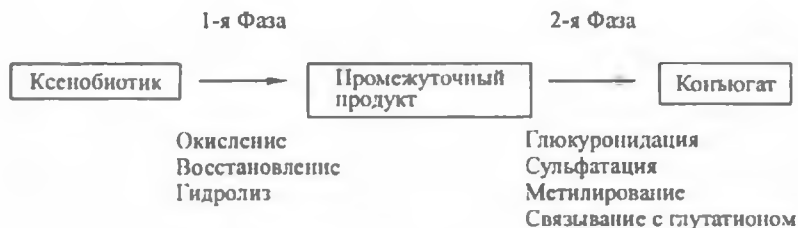


Рис. 1. Фазы метаболизма чужеродных соединений

Таким образом, загрязняющие вещества в окружающей среде подвергаются процессам трансформации, нередко такие превращения сопровождаются появлением в природе более персистентных и токсичных соединений. Экологическая опасность разрушения поллютантов в экосистемах заключается в появлении в биосфере устойчивых или вообще не разлагающихся в окружающей среде соединений, чаще всего ксенобиотиков (Юрин, 2002). Поллютанты и продукты их разложения постоянно накапливаются в природных средах и оказывают негативное влияние на экосистемы.

Многие ксенобиотики, попав в растения, организм животных и человека, подвергаются биотрансформации, в основе которой лежат энзиматические преобразования молекул (рис. 1). Биологический смысл этого явления – превращение химического вещества в форму, удобную для выведения из организма и, тем самым, сокращение времени его действия.

В ходе первой фазы окислительно-восстановительного или гидролитического превращения молекула вещества обогащается полярными функциональными группами, что делает ее реакционно-способной и более растворимой в воде. Во второй фазе проходят синтетические процессы конъюгации промежуточных продуктов метаболизма с эндогенными молекулами (глицин, глутатион, глюкоза и др.), в результате чего образуются полярные соединения, которые выводятся из организма с помощью специальных механизмов экскреции. Следствием химической модификации молекулы ксенобиотика может стать ослабление токсичности, усиление токсичности, изменение характера токсического действия и инициация токсического процесса (Куценко, 2002).

Биотрансформация токсичных веществ в большинстве случаев заключается в процессах детоксикации, при которых образуются менее токсичные продукты (метаболиты), более растворимые и легко выводимые из организма. Например, детоксикация бензойной

кислоты у птиц происходит путем реакции ее связывания с аминокислотой – орнитинном (продукт выводится с экскрементами). Поглощенные простоканом алканы подвергаются монотерминальному окислению. Так, например, метан окисляется до муравьиной кислоты, которая включается в клеточный метаболизм (Квеситадзе и др., 2005). Кроме того, возможна биодegradация токсичных веществ. Например, в организме некоторых членистоногих происходит дегидрохлорирование ДДТ с образованием ДДЕ. Лабораторными исследованиями установлено, что бактерии *Pseudomonas aeruginosa* способны разлагать ДДТ в ходе множества биохимических реакций до фумаровой и ацетоксусной кислот, которые вступают в основной обмен веществ (Голдовская, 2005).

В некоторых случаях токсичность метаболитов оказывается выше, чем попавших в организм веществ – примерами служат бензол, метанол, фторкарбоновые кислоты. Так, взаимодействие диэтиламина с нитритами в среде желудочного сока у млекопитающих приводит к образованию канцерогенного диэтилнитрозоамина (Телитченко, Остроумов, 1990).

В ряде случаев в ходе биотрансформации ксенобиотиков образуются вещества, способные совершенно иначе действовать на организм, чем исходные агенты. Некоторые спирты (этиленгликоль), действуя целой молекулой, вызывают седативно-гипнотический эффект (опьянение, наркоз). В ходе их биопревращения образуются соответствующие альдегиды и органические кислоты (щавелевая кислота), способные повреждать паренхиматозные органы и, в частности, почки.

Порой сам процесс метаболизма ксенобиотика является пусковым звеном в развитии интоксикации. Например, в ходе биологического окисления ароматических углеводородов инициируются свободно-радикальные процессы в клетках, образуются аренокислоты, формирующие ковалентные связи с нуклеофильными структурами клеток (белками, сульфгидрильными группами, нуклеиновыми кислотами и др.), активирующие перекисное окисление липидов биологических мембран (Владимиров, Арчаков, 1972). В итоге инициируется мутагенное, канцерогенное, цитотоксическое действие токсикантов (Куценко, 2002).

Посторонние вещества могут оказаться очень устойчивыми в окружающей среде даже в том случае, если существуют природные ферменты, способные расщеплять их. Существуют ксенобиотики, которые вообще не подвергаются биотрансформации или очень медленно разлагаются в природе (высокоперсистентные). Особенностью этих веществ является то, что они по своей структуре и биологическим свойствам чужды биосфере и практически не поддаются

разложению живыми организмами (Никаноров, Хоружая, 2000), в результате чего нарушают функционирование организма, а при определенных дозах вызывают острое отравление и смерть (Небел, 1993).

В настоящее время в массовом масштабе производится около 5 тыс. синтетических веществ для получения пластмасс, синтетических волокон, растворителей, лакокрасочных покрытий, пестицидов и др. (Экологические проблемы..., 1997). Многие из них по своей структуре и свойствам настолько напоминают природные, что могут усваиваться живыми организмами, взаимодействуя с некоторыми ферментными и другими системами. Однако организм может оказаться неспособным разлагать их или включать в метаболизм иным путем, в результате нарушается его нормальное функционирование (Юсфин и др., 2002).

Продукты биотрансформации разлагаются далее либо абиотически, либо в других организмах, в которые они попадают по пищевым цепям. До того момента, когда они полностью разложатся до углекислого газа и других продуктов минерализации или низкомолекулярных полупродуктов, вступающих в природный круговорот углерода, эти химические вещества следует рассматривать как посторонние и вредные для окружающей среды.

Таким образом, среди всех видов загрязнения окружающей среды наиболее распространенным и опасным является химическое. Источники его многочисленны, и большинство поставляет в биосферу не одно, а несколько десятков загрязняющих веществ. Поведение загрязняющих веществ в окружающей среде разнообразно, оно существенно влияет на ход химических процессов во всех ее компонентах. В результате своей деятельности человек вмешивается в безотходные природные круговороты и нарушает их, тем самым разрушая системы саморегуляции в биосфере. Из всех химических загрязнителей наибольшей токсичностью обладают ксенобиотики, действующие на всех уровнях организации живого: молекулярном, клеточном, организменном и экосистемном. В настоящее время среди поллютантов выделяют суперэкоотоксианты, которые в малых дозах оказывают негативное влияние на биоту. Многие загрязняющие вещества способны к биоаккумуляции, которая усиливается в пищевой цепи. В окружающей среде поллютанты подвергаются трансформации под действием абиотических факторов. Нередко в ходе трансформации в природе появляются более устойчивые и токсичные соединения. Однако в организме живых существ возможны процессы биотрансформации токсичных веществ, которые сводятся к процессам их детоксикации и биodeградации.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ

* * *

Тяжелые металлы – группа химических элементов, образующих простые вещества, которые обладают свойствами металлов и имеют плотность более 5 г/см³ (Шуберт, 1988). Этот термин заимствован из технической литературы, где металлы классифицируют на легкие и тяжелые. Для биологической классификации правильнее руководствоваться не плотностью, а атомной массой, т. е. относить к тяжелым металлам (ТМ) все элементы с относительной атомной массой более 50 (Ильин, 1991). Таким образом, к ТМ относится более 40 химических элементов Периодической системы элементов: Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Mo, Mn, Ni, Co и др.

По накоплению в растениях все ТМ являются микро- и ультрамикроэлементами, их содержание в золе измеряется от тысячных до миллионных долей процента (Алексеев, 1987). Среди ТМ есть необходимые для организма элементы. Еще в 1937 г. Д.И. Арноном был предложен ряд критериев, которые устанавливают необходимость того или иного микроэлемента в жизненном цикле растений. В вегетационных опытах показано, что необходимыми для высших растений являются Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, для нормального роста и развития некоторых растений необходим также кобальт, ванадий (Физиология и биохимия..., 2000). Эти элементы участвуют в ключевых метаболических процессах: дыхании, фотосинтезе, фиксации и ассимиляции элементов питания (например азота, серы). Железо, марганец, медь, цинк активируют ферменты или входят в состав металлоэнзимов в системе переноса электронов, а также катализируют изменения валентности в веществах субстрата (табл. 2).

Однако избыточное количество даже необходимых металлов в питательном субстрате оказывает угнетающее и токсическое действие на растения. Кроме того, среди ТМ имеется группа элементов, за которыми закрепилось понятие «токсичные». Эта группа включает Hg, Cd, Pb, Zn и др. Они отличаются высоким сродством к физиологически важным органическим соединениям и способны инактивировать

Таблица 2

Формы нахождения и главные функции необходимых элементов в растениях
(по: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)

Элемент	В какие компоненты входит	В каких процессах участвует
Co	Кофермент кобамид	Симбиотическая фиксация азота; стимулирование ОВР (окислительно-восстановительные реакции) при синтезе хлорофилла и протенинов
Zn	Ангидразы, дегидрогеназы, протеиназы и пептидазы	Участвует как кофактор в синтезе ауксина; метаболизм углеводов и белков
Fe	Гемопротенины и другие железопротеины, дегидрогеназы, ферредоксин	Фотосинтез, фиксация азота, ОВР
Cu	Разнообразные оксидазы, пластоцианины и ценилоплазмин	Окисление, фотосинтез, метаболизм протенинов и углеводов; возможно, участвует в симбиотической фиксации азота и ОВР
Mo	Нитратредуктаза, нитрогеназа, оксидазы и молибдоферредоксин	Фиксация N_2 , восстановление NO_3^- , ОВР, синтез нуклеиновых кислот
Mn	Многие энзиматические системы	Фотопродукция кислорода в хлоропластах и косвенно в восстановлении NO_3^- ; кофактор РНК-полимеразы

вировать последние (Ильин, 1991). Некоторые авторы (Ильин, 1991; Орлов, 1998) считают малоприемлемым причисление всех этих элементов к «токсичным», так как они токсичны для живых организмов при определенной концентрации. Поэтому правильнее говорить не о токсичных элементах, а о токсичных концентрациях. Токсичным считается такой уровень ТМ в почве, который снижает рост и изменяет морфологию растений или уменьшает их урожай на 10 % и более (Химия тяжелых..., 1985).

Как видно из схемы (рис. 2), характеризующей зависимость состояния организма от концентрации ионов металла, необходимые элементы становятся токсичными в избыточных количествах.

Сплошная кривая описывает немедленный положи-



Рис. 2. Биологический ответ в зависимости от концентрации металла (по Р. Мартину, 1997)

тельный ответ, оптимальный уровень и переход положительного эффекта к негативному после прохождения значений концентрации необходимого элемента через максимум. При высоких концентрациях необходимый металл переходит в разряд токсичных. Пунктирная кривая демонстрирует биологический ответ на токсичный для организма металл. Эта кривая идет с некоторым запаздыванием, которое свидетельствует о способности живого организма «не реагировать» на небольшие количества токсичного вещества (пороговая концентрация).

Ю.В. Алексеев (1987) предлагает следующую классификацию элементов по фитотоксичности:

1) очень фитотоксичные – элементы, оказывающие вредное действие на тест-организмы при концентрациях в растворе 1 мг/л (Ag, Hg, Co, Ni, Pb, Cr (VI));

2) умеренно токсичные – элементы, оказывающие ингибирующее действие при концентрациях от 1 до 100 мг/л (Cd, Cr (III), Fe, Mn, Zn, Mo (VI));

3) слаботоксичные – редко показывают отрицательный эффект при уровнях более 1800 мг/л (Rb, Sr).

Следует отметить, что оценка токсичных концентраций и действия ТМ на растения очень сложна и зависит от множества факторов, включая характеристики среды (почва, песок, питательный раствор), формы ТМ в среде, особенности растения (вид, сорт, фаза развития) и др. Тем не менее токсичность хорошо коррелирует со следующими факторами:

1) электроотрицательность двухвалентных ионов;

2) произведение растворимости сульфидов;

3) устойчивость хелатов;

4) биологическая доступность.

Наибольшее значение для оценки токсичности имеет устойчивость образуемых ТМ комплексных соединений. Все металлы можно расположить в ряд по убыванию констант устойчивости комплексов. Этот ряд «жесткости металлов» был впервые предложен в 1939 г. Пфайфером, а затем дополнен (Физиология растительных..., 1988). Он имеет вид $Hg > Cu > Ni > Pb > Co = Zn > Cd > Fe > Mn$.

2.1. СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ

Виды растений отличаются по способности поглощать и накапливать в своих тканях ТМ. По характеру накопления ТМ А.Л.М. Baker (1981) выделяет три группы растений: эксклудеры, индикаторы, аккумуляторы.

У эксклудеров концентрация металла в побегах поддерживается на постоянно низком уровне в широком диапазоне внешних концентраций вплоть до критических, выше которых начинается неограниченное поступление металла в растение. Корень играет роль «барьера» на пути проникновения избыточных количеств металла в наземную часть, поэтому соотношение концентраций побег/корень < 1 .

У индикаторных видов растений поглощение и транспорт металла в наземную часть пропорциональны концентрации металла в почве. Соотношение концентраций побег/корень около 1. Их удобно использовать в биомониторинге.

Аккумуляторы характеризуются повышенным содержанием металла в органах, независимо от его содержания в среде. Эти растения имеют надежные механизмы детоксикации, которые позволяют накапливать высокие количества ТМ. Соотношение концентраций побег/корень > 1 .

Особый случай накопления ТМ представляют растения-гипераккумуляторы – организмы, которые преодолели большинство физиологических барьеров, ограничивающих накопление металлов в побегах. В них концентрация ТМ может превышать содержание в корнях. По определению A.J.M. Baker и R.R. Brooks (1989), растение относится к гипераккумуляторам, если оно содержит в сырой массе побегов Au более 0.0001 %; Cd – 0.01; Ni, Co, Cu, Cr, Pb – 0.1; Zn, Mn – 1 %.

Известно по меньшей мере 400 видов растений, являющихся гипераккумуляторами ТМ: 300 – Ni, 26 – Co, 24 – Cu, 19 – Se, 16 – Zn, 11 – Mn, 4–5 – Pb, 1 – Ti, 1 – Cd (Brooks et al., 1998; Prasad, 2003). Большинство гипераккумуляторов относится к семейству крестоцветных (*Brassicaceae*): к родам ярутка (*Thlapsi*) и бурачок (*Alyssum*) (Di Torri et al., 2001). Выявлено 10 видов-гипераккумуляторов Zn из рода ярутка; некоторые из них накапливают также Cd и Pb. 48 видов из рода бурачок содержат в листьях большие количества Ni – от 1280 до 29 400 мкг/г сухой массы (Backer, Brooks, 1989). Растения горчицы сарептской (*Brassica juncea* L.) аккумулируют Cd, Se, Cu, Ni и Zn. Существуют виды-гипераккумуляторы, принадлежащие к другим семействам. Гипераккумуляторами Zn являются роды фиалка (сем. *Violaceae*), смолевка (сем. *Caryophyllaceae*), армерия (сем. *Limoniaceae*), полевика (сем. *Poaceae*) и др. (Гуральчук, Гудков, 2005).

До сих пор нет единого мнения относительно механизмов гипераккумуляции. Для объяснения феномена гипераккумуляции выдвинуты несколько гипотез: а) гипотеза «удаления» рассматривает гипераккумуляцию как один из механизмов устойчивости к высокому

уровню содержания металлов в среде, при котором поглощаемый ТМ переносится в физиологически менее активные компартменты клетки или органы, которых растение может впоследствии лишиться; б) согласно *гипотезе «засухоустойчивости»*, накопление ТМ в наземных органах может способствовать устойчивости растений к недостатку влаги, уменьшая кутикулярную транспирацию; в) по *гипотезе «элементной аллелопатии»*, отмирание органов с высоким содержанием ТМ приводит к обогащению ими поверхности почвы и как следствие к ингибированию роста соседствующих к ним видов-конкурентов; г) сторонники *гипотезы «защиты»* считают, что повышенный уровень содержания ТМ в тканях предотвращает проникновение и развитие в растении патогенных микроорганизмов. Кроме того, у аккумуляторов снижается необходимость тратить большие количества азота и углерода на создание органических соединений (танинов, фенольных соединений), необходимых растениям для защиты от поедания животными (Серегин, Кожевникова, 2006).

Накопление того или иного элемента в растении зависит от экологических факторов. Среди них велика роль почвы как питательной среды растений (рН, содержание гумуса, элементов питания и т. д.). Аккумуляция элементов определяется также и видовыми (сортовыми) особенностями растительного организма, которые обуславливают состав и соотношение элементов в тканях. Этот фактор четко проявляется в условиях, когда нет избытка или недостатка элементов.

2.2. ФИТОТОКСИЧНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Основа токсического действия ТМ лежит в самом общем случае во взаимодействии с биологически активными макромолекулами, в результате которого происходит:

- вытеснение необходимого металла токсическим;
- связывание части макромолекулы, необходимой для нормальной жизнедеятельности организма;
- сшивание с образованием биологических агрегатов, вредных для организма;
- деполимеризация биологически важных макромолекул;
- неправильное спаривание оснований нуклеотидов и ошибки в белковых синтезах (Бингам и др., 1993).

Согласно теории мягких и жестких кислот-оснований Г.Н. Льюиса (Мартин, 1997), все ТМ являются кислотами (акцепторами пары электронов). Их можно разделить на мягкие (Ag, Hg, Pb), промежу-

точные (Co, Cu, Fe, Cd, Ni) и жесткие кислоты (Sn, Sb, Sr) (Мартин, 1993). Мягкие кислоты реагируют с мягкими основаниями (S), промежуточные – с промежуточными (ароматический N в гистидинах), жесткие – с жесткими (O, алифатический N). Таким образом, существует определенное сродство ТМ к серо-, азот- и кислородсодержащим функциональным группам биомолекул.

Ртуть, свинец и кадмий реагируют с функциональными группами белков, например с сульфгидрильными группами. Это приводит к изменению конформации белков и потере активности многих ферментов, в активные центры которых входят SH-группы. В настоящее время известно более 100 ферментов, активность которых может ингибироваться при связывании SH-групп. Высокие концентрации ТМ инактивируют метаболически важные белки и другие макромолекулы, выполняющие каталитические и регуляторные функции. Поскольку значение этих соединений универсально, металлы могут вызывать нарушения в разных системах и звеньях метаболизма (Иванов и др., 2003).

Учение о стрессе – одна из теорий, позволяющая объяснить токсическое влияние избыточных концентраций ТМ на организм. Основы этой теории были заложены канадским ученым Г. Селье в 1936 г. (Селье, 1977) и позже перенесены на растения. Согласно данной теории, стресс – неспецифическая реакция живого организма на действии неблагоприятных факторов среды (Дроздов, Курец, 2003). В настоящее время все большее признание приобретает термин «окислительный стресс». Он был предложен для описания клеточной ситуации, характеризующейся повышением концентрации активированных форм кислорода (АФК) (Scandalios, 1993).

АФК – совокупность короткоживущих взаимопревращающихся реакционно-способных форм кислорода, возникающих в результате его электронного возбуждения или окислительно-восстановительных превращений (Dietz et al., 1999). К АФК относятся свободно-радикальные частицы (O_2^- , $OH^\cdot$, $RO_2^\cdot$) и нейтральные молекулы (H_2O_2 , O_3). В растительных клетках АФК образуются в результате нормального метаболизма. Они выполняют следующие функции: 1) поддержание окислительно-восстановительной среды клетки и тиолового статуса белков; 2) регуляция липидного состава и проницаемости мембран; 3) фитоиммунологическая защита (Лукаткин, 2002).

Под действием некоторых экстремальных факторов продукция АФК увеличивается быстро и в такой степени, что преодолеваются защитные механизмы, вызывая феномен «окислительного взрыва» (Минибаева, Гордон, 2003). В больших концентрациях АФК вызывают различные окислительные изменения в клетке: повреждают

нуклеиновые кислоты, белки, останавливают клеточный цикл, вызывают апоптозные изменения. АФК инициируют реакции перекисного окисления липидов (ПОЛ), приводящие к повреждению клеточных мембран. АФК реагируют с SH-группами белков с образованием сульфгидрильных радикалов. Сульфгидрильные радикалы затем взаимодействуют с образованием дисульфидов либо окисляются кислородом до производных сульфоновой кислоты. Окислительная модификация белков изменяет аминокислотные остатки, нарушает третичную структуру, а также вызывает агрегацию и денатурацию. В результате снижается или исчезает функциональная активность белков.

Растительные организмы обладают достаточной устойчивостью к окислительным повреждениям. Это обусловлено существованием в растительной клетке эффективной антиоксидантной системы, в которую входят антиоксидантные ферменты и органические антиоксиданты (Мерзляк, 1999). Антиоксидантными свойствами обладают соединения, снижающие активность радикальных окислительных процессов, к ним относят глутатион, аскорбиновую кислоту, токоферол, тироксин, стероиды, ферритины, каротиноиды, ретинол, полиамины, убихиноны (Капралов и др., 2003). Детоксикация АФК происходит под действием антиоксидантных ферментов: каталазы, пероксидазы, супероксиддисмутазы, глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы (Меньщикова, Зенков, 1993). В ответ на действие ТМ происходит увеличение в тканях растений гормона стресса – абсцизовой кислоты, которая способствует стабилизации мембран клеток и стимулирует синтез некоторых белков, вызывает накопление пролина, участвующего в повышении металлоустойчивости (Титов и др., 2003).

В качестве наиболее общих проявлений стресса, обусловленного избытком ТМ, выделяют повреждение мембран, изменение активности ферментов и ингибирование роста. Отмеченные нарушения ведут к целому ряду вторичных эффектов, таких как дефицит необходимых элементов, ингибирование фотосинтеза, нарушения дыхания, изменение водного режима и других, которые, в свою очередь, усиливают торможение роста растений (Гуральчук, 1994). Вместе с тем, при изучении действия ТМ на растения, трудно разграничить первичные токсические эффекты от вторичных изменений практически для всех физиологических изменений.

Плазматическая мембрана – первый барьер, который преодолевают ТМ при поступлении в клетку, в связи с чем она может быть первичной мишенью их действия на клетку. Показано влияние высоких концентраций ТМ на выброс K^+ и H^+ , уменьшение concentra-

ции калия в клетках корней (Гуральчук, 1994). Утечка K^+ обусловлена прямым взаимодействием иона металла с поверхностью клетки с образованием металлсульфгидрильных связей. АФК, образующиеся в ответ на действие ТМ, индуцируют перекисное окисление липидов биологических мембран, приводя их к частичной дезинтеграции и увеличению проницаемости (Prasad, 1999; Костюк и др., 2005). Об увеличении проницаемости клеточных мембран под влиянием ТМ свидетельствует увеличение выхода электролитов в раствор (Беляева, Игошина, 2003).

Считается, что клеточная мембрана непроницаема для иона ртути. Ионы неорганических солей ртути могут попасть внутрь клетки только после разрушения участков клеточной мембраны за счет связи с сульфгидрильными группами белков. Органические соединения ртути, обладая хорошей жирорастворимостью, легче проникают в мембраны, очевидно, за счет взаимодействия их с белково-липидным комплексом (Трахтенберг, Иванова, 1984).

Под действием на растения высоких концентраций ТМ активность большинства ферментов снижается. Ингибирование их активности связано либо с прямым (связывание SH-групп), либо опосредованным действием ионов металлов (конкуренция с ионами других ТМ) (Серегин, Иванов, 2001). На основе эмпирических данных примерно 15 работ составлен ряд инактивирующего действия металлов на ферменты: Ag^+ , Hg^+ , Cu^{2+} (10^{-7} – 10^{-5}) > Cd^{2+} (10^{-6} – $3 \cdot 10^{-4}$) > Zn^{2+} (10^{-5} – 10^{-4}) > Pb^{2+} (10^{-5} – $2 \cdot 10^{-4}$) > Ni^{2+} (10^{-5} – $6 \cdot 10^{-4}$) > Co^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$). В скобках указаны молярные концентрации ионов, вызывающих 50 %-ю инактивацию большинства ферментов. Эта величина называется константой инактивации и обозначается K_i (Устойчивость..., 1991).

В ответ на окислительный стресс, вызванный ионами ТМ, активность антиоксидантных ферментов может возрасть, что приводит к нейтрализации АФК. Показано, что при действии Cu^{2+} на проростки горчицы сарептской в тканях растений происходит усиление активности каталазы, аскорбатпероксидазы и супероксиддисмутазы (Девя, Прасад, 2005). В присутствии ртути в среде выращивания отмечали увеличение активности пероксидазы (Siegel et al., 1987). Выявлено, что Cd^{2+} в концентрации 10^{-6} М стимулирует активность глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы в листьях гороха, сои, кукурузы (Сишиков, Гришко, 2004).

Токсическое действие ТМ, как правило, проявляется в ингибировании роста растений, что используют для тестирования уровня загрязнения окружающей среды. С увеличением концентрации металла в среде торможение роста усиливается (Титов и др., 1995, 2007;

Беляева, Игошина, 2003). Ингибирующее действие ТМ проявляется в меньшей степени, если семена предварительно замачивали не в воде, а в растворе ТМ (Соболев и др., 1982). Замедление роста проявляется в задержке прохождения фаз развития растений. Исследования А.Ф. Титова с сотрудниками (2003) показали, что при выращивании ячменя на песке с дозой Pb 400 мг/кг (12,5 ПДК) и выше задержка прохождения вегетативных фаз составляла 3–10 дней, генеративных – 7–21 день.

У большинства растений рост корня ингибируется сильнее, чем рост побега. Если концентрации металлов не слишком высоки, число боковых корней снижается в меньшей степени, чем длина главного корня, и корневая система становится более компактной (Иванов и др., 2003). В отличие от других ТМ, Ni способен проникать через эндодермальный барьер и останавливать ветвление корня даже при малых концентрациях (15–35 мкмоль/л) (СерEGIN и др., 2003).

Ингибирование роста под действием ТМ происходит, с одной стороны, из-за снижения растяжения клеток, а с другой – за счет ингибирования деления клеток.

Под действием большинства ТМ происходит уменьшение митотического индекса. Cd^{2+} и Pb^{2+} приводят к митотическим нарушениям, что может приводить к увеличению процента метафаз (СерEGIN, Иванов, 2001). ТМ могут вызывать нарушения в прохождении митоза и хромосомные aberrации. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+} вызывают появление микроядер, хромосомных мостов, слияние хромосом и другие повреждения. Они нарушают образование фрагмoplastа, что ведет к появлению двухъядерных клеток. Ряд ТМ по убыванию мутагенного действия выглядит следующим образом: Hg^{2+} и Cd^{2+} (10^{-7} – 10^{-5} М) > Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (10^{-4} – 10^{-3} М) > Mn^{2+} (10^{-2} М) (Liu et al., 1995).

Показано, что ртутьсодержащие фунгициды (церозан и агрозан) связываются с SH-группами белков веретена деления и предотвращают его формирование (Nandi, 1985). Под влиянием ТМ происходит уменьшение растяжимости клеточных оболочек. Опыты S.D. Lane (цит. по: Косицин, Алексеева-Попова, 1983) показали, что Pb присоединяется к поперечным сшивкам длинноцепочечных компонентов клеточных стенок. Одной из причин торможения роста корня является усиленная лигнизация клеточных стенок в результате повышения активности пероксидазы (Трошина, Яруллина, 2003).

Снижение скорости деления и растяжения клеток под действием ТМ происходит за счет разных механизмов: прямого связывания с ДНК, металл-индуцируемых aberrаций, удлинения митотического цикла, нарушения формирования микротрубочек, снижение пластич-

ности клеточных оболочек, уменьшение пула глутатиона (Серегин, Иванов, 2001).

Важную роль во многих метаболических процессах играет вода. При выращивании хрустальной травки (*Mesembrianthemum cristallinum* L.) на растворах, содержащих соли меди и цинка, содержание воды в листьях снижалось даже при низких концентрациях (15 мкмоль/л). При этом отмечали накопление пролина – одного из осморегуляторов (Холодова и др., 2005). Считается, что уменьшение оводненности тканей является результатом уменьшения числа корневых волосков и снижения всасывающей поверхности корней (Косицин, Алексеева-Попова, 1983). Имеются сведения о том, что ТМ нарушают водный баланс путем уменьшения количества и диаметра сосудов, трахеид или уменьшения мембранной проницаемости для воды.

Соединения ртути являются ингибиторами транспорта воды (Javot, Maurel, 2002). Действие HgCl_2 на корни томата замедляло транспорт воды примерно на 70 %. Блокирование водных каналов HgCl_2 вызывало снижение скорости диффузии воды в корнях проростков кукурузы (Ионенко и др., 2003). HgCl_2 уменьшал водную электропроводность и деполяризовал мембранный потенциал клеток корней пшеницы, что приводило к гипоксии (Zhang, Tyerman, 1999). Установлено, что водные каналы могут играть главную роль в регуляции потока воды при движении устьиц. Субмиллимолярные концентрации ТМ подавляют движения устьиц в результате блокирования водных (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) и ионных каналов (La^{3+}) (Янг и др., 2004).

При воздействии ионов ТМ снижается транспирация растений. Механизмы влияния ТМ на водный обмен разнообразны (Серегин, Иванов, 2001):

- нарушение роста приводит к уменьшению размеров листьев – основных транспирирующих органов;
- уменьшение числа устьиц на единицу площади листа и уменьшение размеров устьичных клеток;
- увеличение содержания абсцизовой кислоты (АБК), которая индуцирует закрывание устьиц, что может приводить к снижению транспирации;
- уменьшение содержания тургорогенов и снижение пластичности клеточных оболочек, что приводит к уменьшению водного потенциала;
- нарушения дыхания и окислительного фосфорилирования.

ТМ оказывают влияние на фотосинтез и дыхание растений. Снижение уровня фотосинтеза в листьях растений отмечали при действии Рb (Косицин, Алексеева-Попова, 1983; Казнина и др., 2005) и

Cd (Балахнина и др., 2005). Известно несколько прямых и опосредованных неспецифических путей нарушения фотосинтеза под действием ТМ. Снижение интенсивности фотосинтеза может быть вызвано следующими причинами:

1. Уменьшением размеров и числа хлоропластов, а также нарушениями их ультраструктуры. Установлено, что Fe, Mn, Ni и Cr вызывали деградацию хлорофилла, что, вероятно, связано с окислительным стрессом, который приводит к перекисному окислению мембран (Устойчивость к тяжелым..., 1991). Ртуть способна замещать магний в хлорофилле (Patra, Sharma, 2000).

2. Снижением содержания хлорофиллов, которое обусловлено ингибированием ферментов синтеза хлорофилла. ТМ ингибируют активность дегидратазы 5-аминолевулиновой кислоты (Prasad, Prasad, 1987; Siedlecka et al., 2001) и протохлорофиллидинредуктазы (Малева, Некрасова, 2004).

3. Нарушением транспорта электронов, связанного преимущественно с фотосистемой II вследствие структурных и функциональных изменений мембран тилакоидов, а также снижением ферредоксин НАДФ⁺ оксидоредуктазной активности и нарушением синтеза пластохинона (Patra, Sharma, 2000).

4. Ингибированием ферментов цикла Кальвина (Серегин, Иванов, 2001), что приводит к возрастанию количества АТФ и НАДФН и создает высокий градиент pH по разные стороны мембраны тилакоида, вызывая ингибирование работы фотосистемы II.

5. Снижением устьичной проводимости, что приводит к недостаточному поступлению углекислого газа в растения (Кайбиянен и др., 1994; Серегин, Кожевникова, 2006).

Митохондрии более устойчивы к действию ТМ, чем хлоропласты, их не повреждают даже высокие концентрации металлов. Тем не менее ТМ оказывают как прямое, так и опосредованное влияние на дыхание. При высоких концентрациях ТМ в среде нередко наблюдается уменьшение поглощения кислорода и выделения углекислого газа. Прямое ингибирование является следствием снижения активности ферментов, в частности ферментов цикла Кребса (Lösch, Köhl, 1999). Недостаточная продукция АТФ и НАДФН поврежденными ТМ хлоропластами приводит к нарушению распределения энергии в клетке (Siedlecka et al., 2001).

С использованием меченой глюкозы (по ¹⁴C) было показано, что Cd²⁺ подавляет окисление сукцината в цикле Кребса (Reese, Roberts, 1985). На этом основании авторы делали вывод, что сукцинатдегидрогеназный комплекс – один из первичных участков, подверженных воздействию Cd²⁺ в митохондриях.

Если сила и время действия стрессора невелики, растение начинает приспосабливаться к нему, усиливать дыхание в целях репарации повреждения, синтеза специфических метаболитов, выполняющих защитные функции (Семихатова 1990, 1995; Головки, 1999). Экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении содержания некоторых ферментов цикла Кребса и(или) их активности в тканях смолевки итальянской (*Silene italica* (L.) Pers.) и сои культурной (*Glycine max* (L.) Merr.) при действии Cd, Pb и Ni (Mattioni et al., 1997).

При высоких концентрациях ТМ содержание макро- и микроэлементов чаще всего снижается за счет ингибирования их поглощения и транспорта. Существует два механизма, объясняющих данное явление. Во-первых, это взаимодействие ионов. Если ионы имеют сходные свойства, то это приводит к конкуренции за места адсорбции при поглощении, транспорте и метаболических процессах. Конкуренция значима для элементов с близкими размерами ионных радиусов и зарядами. Cd^{2+} ($r_n = 0.103$ нм) снижает поглощение Ca^{2+} ($r_n = 0.106$ нм). В опытах на гидропонной культуре Zn тормозил поступление Cd в растения озимой пшеницы (Плеханова, 2006). При кадмиевом стрессе снижается содержание Mn в растениях пшеницы (Барсукова и др., 1995). Накопление ртути в тканях корней ингибирует поглощение K^+ растениями (Hendrix, Higinbotham, 1974).

При взаимодействии катионов ТМ с анионами других элементов образуются комплексные соединения. Эти процессы могут происходить как в почве, так и в растениях (Гуральчук, 1994). Полагают, что ТМ, в первую очередь Pb, могут образовывать нерастворимые фосфаты, вызывая недостаток фосфора (Косицин, Алексеева-Попова, 1985). Во-вторых, это металлиндуцируемые нарушения метаболизма клеток, приводящие к изменению активности мембранных ферментов и структурной перестройке мембран. Cd^{2+} и Pb^{2+} вызывают отток K^+ из корней, вероятно, вследствие чувствительности K^+ -АТФазы и SH-групп белков клеточной мембраны (Серегин, Иванов, 2001).

2.3. МЕХАНИЗМЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ

В литературе под биологической устойчивостью понимается способность организмов не только сохранять свою структуру и функциональные особенности, но и давать потомство при воздействии внешних факторов (Биологический энциклопедический..., 1989). Про-

блема устойчивости растений к загрязнению ТМ имеет как теоретическое, так и практическое значение. Очень важно получение урожая, сочетающего в себе высокую продуктивность и чистоту товарной продукции (Барсукова, 1997). В основе устойчивости растений лежит совокупность клеточно-молекулярных механизмов, поддерживающих гомеостаз и целостность клетки, организма, популяции в условиях токсического действия ТМ (Устойчивость..., 1991). Эти механизмы действуют соответственно двум стратегиям выживания организмов при стрессовых воздействиях: или не допустить действия фактора, или обезвредить его (Битюцкий, 1999). Механизмы металлоустойчивости могут формироваться двумя принципиально разными путями (рис. 3):

- 1) предотвращение поступления избыточных количеств металла;
- 2) обезвреживание, инактивация, иммобилизация поглощенных ТМ.

Механизмы, связанные с ограничением накопления металла, могут быть обусловлены задержкой поглощения либо осаждением на поверхности корней.

Часть избыточных ионов ТМ растение способно перевести в менее активное состояние еще до проникновения их в корни, хелатировать с помощью корневых выделений (Черных и др., 2001). Растения выделяют во внешнюю среду различные металлхелатирующие вещества: органические кислоты, сахара, аминокислоты, пептиды, фенолы и т. д. Осаждение ТМ может происходить на поверхности корня, например у растений, устойчивых к свинцу и меди (Битюцкий, 1999).

В корневых выделениях растений, не являющихся аккумуляторами Ni, присутствуют гистидин и цитрат, хелатирующие этот ТМ (Salt et al., 2000). При недостатке в растениях Fe корни выделяют в почву фитосидерофоры, которые переводят в растворимое состояние железосодержащие минералы почвы. Изучены фитосидерофоры ячменя и кукурузы – мугеиновая и дезоксимугеиновая кислоты, а также выделяемая овсом авениковая кислота. Фитосидерофоры способствуют накоплению в растениях Cu, Zn и Mn (Душенков, Раскин, 1999).

Микоризы, особенно эктомикоризы, характерные для деревьев и кустарников, способны уменьшать токсичность ТМ для растения-хозяина. Устойчивость к металлам микоризных грибов видоспецифична (Colpaert, 2001). Показано (Colpaert, Assche, 1992), что эктомикоризный гриб свинушка тонкая (*Paxillus involutus* (Fr.) Fr.) аккумулирует Zn, уменьшая его концентрацию в тканях сосны обычно-



Рис. 3. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам (по Битюцкому, 1999)

венной (*Pinus sylvestris* L.), другой вид телефора наземная (*Thelephora terrestris* Ehrh.: Fr.) мало накапливает Zn, что увеличивает содержание элемента в растении. Механизмы толерантности грибов к ТМ подобны стратегиям высших растений: связывание слизию и изолирование в вакуоль (Hall, 2002).

Иммобилизация ионов ТМ в клеточной стенке широко распространена в корнях растений, где аккумулируется основная часть ТМ. ТМ связываются с карбоксильными группами пектиновых веществ клеточной оболочки с образованием пектатов. Pb и Cd связываются также с полисахаридами клеточной стенки (Устойчивость ..., 1991). Наибольшую прочность связи с компонентами клеточной стенки имеют ионы свинца. Сродство металлов к полигалактуроновой кислоте уменьшается в ряду Pb>Cr>Cu>Ca>Zn (СерEGIN, Иванов, 2001).

Согласно литературным данным (СерEGIN и др., 2004), в невысоких дозах Pb и Cd транспортируются по апопласту и накапливаются в поверхностных тканях корня – ризодерме и коре. Пояски Каспари и плазмалемма клеток эндодермы играют барьерную роль. При увеличении концентрации ТМ барьерная функция плазмалеммы нарушается и значительные количества ТМ входят внутрь клеток.

При неэффективной работе рассмотренных выше механизмов невозможно избежать попадания в клетку ТМ, тогда включаются внутриклеточные способы формирования металлоторантности. Наиболее распространен процесс детоксикации, осуществляемый при образовании комплексов с металлхелатирующими соединениями, при активном выведении ТМ в вакуоль и во внешнюю среду.

Органические кислоты – лимонная, яблочная кислота и гистидин – потенциальные лиганды для ТМ, играющие определенную роль в их детоксикации (Rausser, 1999). У гипераккумуляторов Ni из рода бурачок с генетически детерминированной металлоустойчивостью найдено во много раз более высокое содержание яблочной, а у некоторых видов – малоновой кислоты по сравнению с видами с низкой металлоторантностью. Механизм устойчивости к цинку обусловлен комплексированием с малатом в цитоплазме или цитратом в вакуолях клеток корня (Битюцкий, 1999).

Специфичными в отношении связывания ионов металлов считаются белки – металлотионеины (МТ). МТ – низкомолекулярные белки, обычно 6–10 кДа, с высоким содержанием цистеина (до 33 %), в них отсутствуют гистидин и ароматические аминокислоты. В МТ имеется относительно большое число основных аминокислот и сериновых остатков. *In vivo* МТ содержат только Cd, Zn, Cu, Hg, *in vitro* тионеины связывают многие ТМ. Большинство проведенных работ посвящено изучению связывания низкомолекулярными бел-

ками растений ионов Cu^{2+} или Cd^{2+} (Бурдин, Полякова, 1987). В нормальных условиях МТ синтезируются в незначительных количествах. Содержание МТ в клетке резко возрастает при действии тяжелых металлов и снижается в случае уменьшения их концентрации в питательном субстрате. Причем повышенные концентрации ТМ в среде стимулируют не только синтез металлотионеинов, но и связывание этими белками большей части поступивших в клетку ионов металлов (Устойчивость ..., 1991).

Фитохелатины (ФХ) способны связывать ионы ТМ через SH-группы. Это небольшие богатые цистеином пептиды (Steffens, 1990). ФХ по своей структуре относятся к глутатиону. Первичная структура этих пептидов имеет вид $[\gamma\text{-Глу(Цис)}]_n - \text{Гли}$, где $n = 2-11$ (обычно не более 6) (Prasad, 1999). ФХ обладают высоким сродством к ионам Cd, что определяет их важную роль в его детоксикации (Серегин, 2001).

Имеются немногочисленные данные о локализации фитохелатинов в тканях корня. Известно только, что концентрация фитохелатинов в апексе корня кукурузы примерно в 2.5 раза выше, чем в зрелых тканях (Никандров, 2000). Некоторые исследователи считают, что ФХ – это один из классов МТ (Гуральчук, 1994; Феник и др., 1995). Ряд авторов отмечает, что фитохелатины отличаются от МТ строением и ферментативным синтезом (Никандров, 2000; Memon et al., 2001).

Глутатион – это низкомолекулярный пептид, представленный в растительных организмах в значительном количестве; его можно рассматривать как фитохелатин с $n = 1$ (Никандров, 2000). Ведущим фактором, определяющим участие этого трипептида в механизмах детоксикации ТМ, является способность глутатиона в восстановленной (GSH) и окисленной (GSSG) формах образовывать с различными металлами хелатные комплексы с высокими константами стабильности. Наибольшая стабильность характерна для комплексов Cd^{2+} , Hg^{2+} и Ag^+ с GSH. Глутатион может служить первой линией обороны в системе защиты клеток любых организмов от ионов ТМ в период, предшествующий синтезу металлсвязывающих белков (Саванина и др., 2003).

Ферритины – железосодержащие белки животных и растений, которые депонируют свободное железо, предотвращая клеточные повреждения от токсического действия свободных радикалов. Некоторые исследователи считают, что толерантность к Fe обеспечивается повышенным количеством ферритинов в клетке (Феник и др., 1995). Кроме депонирования железа, ферритины играют важную роль в хелатировании других двухвалентных катионов – Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и т. д. (Prasad, 1999).

Отложение металлов в вакуоли в виде комплексов или солей приводит к выведению их из цитоплазмы и является одним из механизмов детоксикации. Локализация ТМ в вакуоли может обеспечиваться накоплением в ней соединений, обладающих большим сродством к ТМ (анионы органических кислот), а также транспортом металл-пептидных комплексов при помощи белков-переносчиков из цитоплазмы в вакуоль (Серегин, 2001). Для растений-гипераккумуляторов Ni наибольшее содержание металла наблюдается в вакуолях в виде комплексов с малатом и цитратом (Серегин, Кожевникова, 2006).

Выведение металла из растения во внешнюю среду происходит при сбрасывании листьев, вымывании осадками и выделении в воздух. Металлы Fe, Mn, Zn, Cu, Ni и другие обнаружены в летучих конденсатах хвойных деревьев на минерализованных почвах. Вероятно, они поступают в воздух в виде комплексов с терпенами (Curtin et al., 1974).

К внутриклеточным механизмам устойчивости растений относится выработка металлоустойчивых ферментов (Барсукова, 1997). Так, у устойчивых к Pb популяций перловника поникающего (*Melica nutans* L.) при действии свинца активность карбоангидратазы подавлялась в меньшей мере, чем у неустойчивых (Игошина и др., 1990). Возможная причина большей активности ферментов у металлоустойчивых популяций – индукция ТМ синтеза изоферментов, устойчивых к действию металлов (Косицин, Алексеева-Попова, 1983).

Одним из механизмов устойчивости растений к ТМ может быть появление метаболических путей, альтернативных ингибированным. Так, установлено, что избыток цинка в среде выращивания приводит к изменению соотношения путей электронного транспорта. При этом происходит компенсаторное переключение потока электронов с основного цитохромного пути на альтернативный цианидрезистентный (Воскресенская, Аксенова, 1990). В работе Е.В. Гармаш с сотрудниками (2004) показано, что при действии 100 мкмоль/л Cd^{2+} на 30-дневные растения ячменя при пониженной температуре доля альтернативного транспорта электронов в общем дыхании корней возросла на 25 %. У 60-дневных растений календулы при повышенном содержании Zn и Cu в растворе происходит увеличение участия альтернативного пути дыхания в 1.2–1.5 раза (Подашевка и др., 2003).

Репарация нарушений метаболизма – еще один механизм внутриклеточной устойчивости к ТМ. При действии некоторых ТМ (Hg, Zn, Cu, Cd) на растения происходит синтез стрессовых белков (Memon et al., 2001). Так, в растениях дурмана индийского (*Datura innoxia* Mill.) Cd^{2+} индуцирует синтез белков с молекулярной массой 11–70 кДа (Феник и др., 1995). При действии Pb^{2+} (10^{-5} М) и высоких

температур (42 °С) корни 10-суточных проростков кукурузы синтезировали новые высокомолекулярные белки с массой 180, 210 и 240 кДа (Терек, Терек, 2004). Эти белки относятся к белкам теплового шока (БТШ) и играют определенную роль в повышении устойчивости растений к ТМ. Наиболее изучен БТШ 70 – белок с молекулярной массой 70 кДа. БТШ 70 связывается с диссоциированными или денатурированными белками, которые образуются во время стресса, вызванного влиянием токсичных ионов ТМ (Hall, 2002). БТШ 70 облегчает образование *de novo* складчатых слоев различных белков или их пересборку во время стресса.

Механизмы устойчивости растений к ТМ могут быть специфичными как для какого-либо одного вида растений, так и для целой таксономической группы или иного уровня. Считается, что запуск механизмов формирования у растений устойчивости к ТМ зависит и от природы металла, и от видовых особенностей организма. В формировании устойчивости растений к ТМ могут принимать участие одновременно несколько типов механизмов, имеющих адаптивный характер (Феник и др., 1995).

2.4. ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Фиторемедиация – использование растений для удаления ТМ из окружающей среды или превращения последних в безвредные соединения (Буравцев, Крылова, 2005). Эта технология используется на практике по отношению к различным загрязнителям. В частности, растения позволяют очистить окружающую среду от ТМ (Гуральчук, Гудков, 2005). По сравнению с существующими физическими и химическими методами восстановления экосистем, очистка при помощи растений экономичнее и наносит меньший ущерб окружающей среде (Прасад, 2003).

Как показывает зарубежный опыт (Baghour et al., 2002; Cunningham, Berli, 1993; Saxena et al., 1999; Prasad et al., 2001), в процессе фиторемедиации можно выделить следующие основные технологические приемы:

- фитоэкстракция – удаление загрязнителей посредством накопления их в наземной массе растений, подлежащей уборке;
- фитостабилизация – ослабление биологической активности загрязнителей окружающей среды;
- ризофилтрация – всасывание корнями растений (адсорбция) загрязнителей из загрязненных водоисточников и водоемов;

- фитоиспарение – испарение надземной частью растений загрязнителей.

Фитоэкстракция – экстракция металлов растениями из почвы (Mukherjee, 2001) стала эффективным и экономически выгодным приемом после того, как обнаружили растения-гипераккумуляторы. Время, требуемое для очищения почвы с помощью фитоэкстракции, составляет от 1 до 20 лет (Prasad, 2003).

Чтобы корни могли поглощать металлы, связанные с почвенными частицами, они должны быть переведены в растворимое состояние. Это возможно благодаря способности корней секретировать металлхелатирующие соединения. Затем ионы металлов проникают в корни, накапливаются в вакуолях или передвигаются в побеги (Прасад, 2003).

Для интенсификации процесса часто используют эффектор фитоэкстракции – хелатообразующий агент этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) (Душенков, Раскин, 1999). В результате использования ЭДТА увеличивается концентрация металла в почвенном растворе и, следовательно, его поглощение растением, транслокация в наземную часть и аккумуляция. Так, при внесении 10 ммоль/кг ЭДТА в выщелоченный чернозем, загрязненный Ni и Cu (100 мг/кг), коэффициент концентрации ТМ в побегах горчицы сарептской возростал в 25 и 45 раз соответственно (Галиулин и др., 2004).

Основной недостаток технологии фитоэкстракции – медленное поглощение металлов растениями из-за медленного роста природных накопителей и ограниченной растворимости металлов в почве (Прасад, 2003). Решение проблемы – отбор и создание, в том числе методами генной инженерии, форм растений с биохимическими признаками, способствующими гипераккумуляции металлов. Другая стратегия, направленная на усиление поглощения металлов растениями, связана с использованием микоризных грибов-симбионтов (Wenzel et al., 1999).

Технология фитостабилизации основана на способности растений или секретируемых растениями соединений стабилизировать содержание загрязняющих веществ в почве на низком уровне за счет поглощения или осаждения ТМ на корнях. Особенность фитостабилизирующих растений – металлоторантность и фиксирование ТМ корнями (Mukherjee, 2001). Возможные механизмы фитостабилизации включают удержание загрязнителя на поверхности или внутри лигнина, пропитывающего оболочки клеток, связывание с гумусом почвы и другие механизмы изоляции загрязняющих почву соединений, например путем связывания с органическим веществом почвы (Прасад, 2003).

Некоторые растения могут переводить металлы из растворимой формы в нерастворимую. Так, корни горчицы сарептской могут переводить доступный и токсичный ион CrO_4^{2-} в недоступный, менее токсичный Cr^{3+} (Losi et al., 1994).

Эту технологию лучше всего применять к концу улучшения почвы традиционными методами или после выведения загрязненных участков из сельскохозяйственного оборота там, где существующие правила допускают присутствие в почве загрязнителей, недоступных для организмов.

Ризофилтрация – это использование корней растений для накопления металлов из воды (Dushenkov et al., 1997). В водной культуре растения быстро удаляют из воды ТМ и концентрируют их в корнях и побегах. После уборки загрязненные ТМ растения можно захоронить или переработать для выделения металлов. К настоящему времени выявлены виды растений, способные накапливать значительную биомассу и удалять из воды значительные количества разнообразных металлов. Сконструированы проточные системы, в которых загрязненная вода многократно подается к растениям, а последние периодически удаляются и заменяются (Прасад, 2003).

Одним из видов ризофилтрации является использование одноклеточных зеленых водорослей, например *Chlamydomonas reinhardtii*. Некоторые из этих водорослей хорошо переносят загрязнение ТМ и выделяют небольшие количества фитохелатинов. Обладая большой поверхностью, эти организмы способны поглощать из растворов значительные количества ТМ.

Исследования болгарских ученых (Vassilev, 2002) показали, что растения подсолнечника обладают высоким потенциалом экстракции ТМ в корнях и очень низкой степенью их перемещения в надземные органы. Кроме того, они способны производить в месяц корней до 1.5 кг сухого вещества на м^2 (Душенков, Раскин, 1999). Данные признаки определяют пригодность подсолнечника для ризофилтрации объектов, загрязненных стоками промышленных предприятий (Буравцев, Крылова, 2005).

К числу недостатков ризофилтрации следует отнести необходимость постоянно поддерживать pH раствора на уровне, обеспечивающем оптимальное поглощение ТМ; потребность в специально сконструированной системе, контролирующей концентрацию загрязнителей; необходимость предварительно разводить растения в теплице или питомнике, а также периодически удалять и уничтожать загрязненную растительную массу (Прасад, 2003).

Особой формой извлечения загрязнителей с помощью растений является фитоиспарение. Оно件годно только для высоколетучих

соединений. В силу химических особенностей загрязнителей эта технология применима к селену и ртути (Прасад, 2003). Главная особенность такой технологии заключается в превращении элемента в результате ферментативной реакции в менее токсичные летучие вещества, которые высвобождаются в атмосферу. Так, селен поглощается растениями рода *Brassica* и другими растениями влажных местообитаний и превращается в нетоксичные формы, которые улетучиваются из растений.

У технологии улетучивания есть два достоинства: 1) загрязнители переводятся в менее токсичные формы, например, в газообразный диметилселенит, и 2) попав в атмосферу, загрязнители или их метаболиты могут там разрушаться (например, под воздействием света) эффективнее, чем в почве (Прасад, 2003).

Подводя итоги анализа имеющихся в литературе данных о ТМ, следует отметить, что ряд тяжелых металлов необходим для роста и развития растительного организма. ТМ участвуют в ключевых метаболических процессах, активируют ферменты, в составе металлоэнзимов входят в системы переноса электронов. По характеру накопления ТМ выделяют три стратегии растений: эксклудеры, индикаторы и аккумуляторы. Большинство растений относятся к эксклудерам, накапливающим ТМ в корнях. Уровень содержания ТМ в индикаторных растениях отражает концентрацию элементов в почве. Растения-аккумуляторы даже при невысоких дозах ТМ в среде накапливают их в побегах. Особый случай аккумуляции представляет гипераккумуляция, при которой концентрация ТМ в побегах может превышать содержание в корнях.

В избыточных количествах даже необходимые металлы становятся фитотоксичными. Механизмы фитотоксичности состоят в связывании ТМ функциональных групп биомолекул, прежде всего белков (SH-группы), и их окислении в результате образования избытка АФК. Фитотоксические эффекты ТМ выражаются в повреждении мембран, изменении активности ферментов, ингибировании роста, снижении деления и растяжения клеток, изменении водного режима, нарушении фотосинтеза и дыхания, изменении поглощения других элементов. В основе устойчивости растений к токсическому действию ТМ лежат клеточно-молекулярные механизмы, формирующиеся двумя путями. При невысоких концентрациях ТМ в среде осуществляются механизмы, предотвращающие поступление избыточных количеств металла в клетку. Если содержание ТМ в питательной среде высоко, то запускаются внутриклеточные механизмы металлогерантности, среди которых большое значение имеют процессы детоксикации ТМ (связывание металлхелатирую-

щими соединениями, выведение в вакуоль, выделение во внешнюю среду).

Таким образом, способность растений поглощать, аккумулировать ТМ и переводить их в нетоксичные соединения в результате процессов детоксикации используется в целях фиторемедиации загрязненных почв, воды и воздуха. По сравнению с существующими методами восстановления экосистем очистка при помощи растений экономичнее и наносит меньший ущерб окружающей среде.

БИОАККУМУЛЯЦИЯ И ФИТОТОКСИЧНОСТЬ РТУТИ

* * *

3.1. РТУТЬ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И РАСТЕНИЯХ

Ртуть является одним из самых токсичных ТМ. В соответствии с ГОСТ 17.4.1.02–83 по степени токсического действия на биоту ртуть относится к первому классу опасности (Черных и др., 2001). Однако в научной литературе данные о реакции растений на ее присутствие в почвах, ее динамике в системе почва – растение единичны. По-видимому, это связано с трудностями в постановке опытов и интерпретации результатов, которые обусловлены особенностями поведения ртути в окружающей среде.

Выделяют природные и промышленные источники поступления ртути в окружающую среду. К природным источникам относят ртутные и ртутьсодержащие (нефтегазовые, угольные, золотодобывающие) месторождения (Трахтенберг, Коршун, 1990; Петросян, 1999), естественное испарение с поверхности водоемов и газовыделение из недр Земли, вулканическую активность, термальные источники, ветровую эрозию почв (Ртуть: экологические..., 1992). Минимальное ежегодное поступление ртути из природных источников в окружающую среду оценивается в 30–100 тыс. т (Янин, 1992). Мировое производство ртути в настоящее время превысило 10 тыс. т в год. Около 20 % этого количества находит применение в промышленности, остальное же попадает в окружающую среду. Около 3 тыс. т ртути ежегодно выбрасывается в атмосферу при сжигании ископаемого топлива.

Выделяют три основные группы отраслей промышленности с достаточно высокой эмиссией ртути и ее соединений в окружающую среду:

- 1) предприятия цветной металлургии, производящие металлическую ртуть непосредственно из ртутных руд и концентратов, а также путем вторичной переработки продуктов, ее содержащих;
- 2) предприятия химической и электротехнической промышленности, где ртуть используется в качестве одного из элементов производственного цикла;

3) предприятия, где ртуть является попутным компонентом (добывающие и перерабатывающие металлы, углеводороды и др.).

Перечень источников антропогенной ртути дополняют промышленные и бытовые отходы и предприятия по их переработке. Одни только люминесцентные лампы, используемые на территории России, содержат примерно 500 т металлической ртути (Петросян, 1999).

Содержание ртути в окружающей среде зависит от геологических, геохимических, климатических факторов, а также от степени техногенного воздействия. Биогеохимические циклы ртути весьма сложны и включают множество процессов, происходящих в атмосфере, водной и твердой фазе, живых организмах (Лапердина, 2000). Они имеют как абиотическую природу, так и осуществляются под воздействием микроорганизмов. Существует много моделей биогеохимических циклов, одна из которых подчеркивает роль микробиологических процессов (Barkay et al., 1992) (рис. 4).

Особенностью поведения ртути в окружающей среде является большое разнообразие образуемых ею химических соединений и возможность их взаимного превращения, что делает очень сложной идентификацию индивидуальных соединений. Поэтому часто прибегают к понятию «формы ртути», понимая под этим группы соединений, обладающих характерными свойствами.

В обзоре «Ртуть: экологические аспекты применения» (1992) приведена следующая классификация форм ртути, содержащихся в объектах окружающей среды:

Y (летучие формы): Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$;

R (реакционно-способные формы): Hg^{2+} , HgX_2 , HgX_3 , HgX_4 , где X – OH^- , Cl^- , Br^- ; HgO на аэрозольных частицах, комплексы Hg^{2+} с органическими кислотами;

NR (нереакционно-способные формы): CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH и другие ртутьорганические соединения, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgS и Hg^{2+} , связанные с серой в гуминовом веществе.

В атмосфере преобладают Y-формы (Метилртуть, гигиенические..., 1993). В природных водах и почве ртуть встречается в формах Hg^0 , Hg(I) и Hg(II) (Edinghaus et al., 1994). Ртуть – типичный комплексообразователь с лигандами Cl^- , Br^- , I^- , HS^- , S^{2-} , OH^- и др. (Moore, 1991).

В почве ртуть может входить в комплексы с органическими и неорганическими лигандами. Неорганическая ртуть в основном образует хелаты с оксидами и гидроксидами железа, алюминия и марганца, глинистыми минералами и органическим веществом (Бутовский, 2005). При низких pH имеет большее значение органическое связывание ртути, например с гумусовыми веществами – гуминовы-

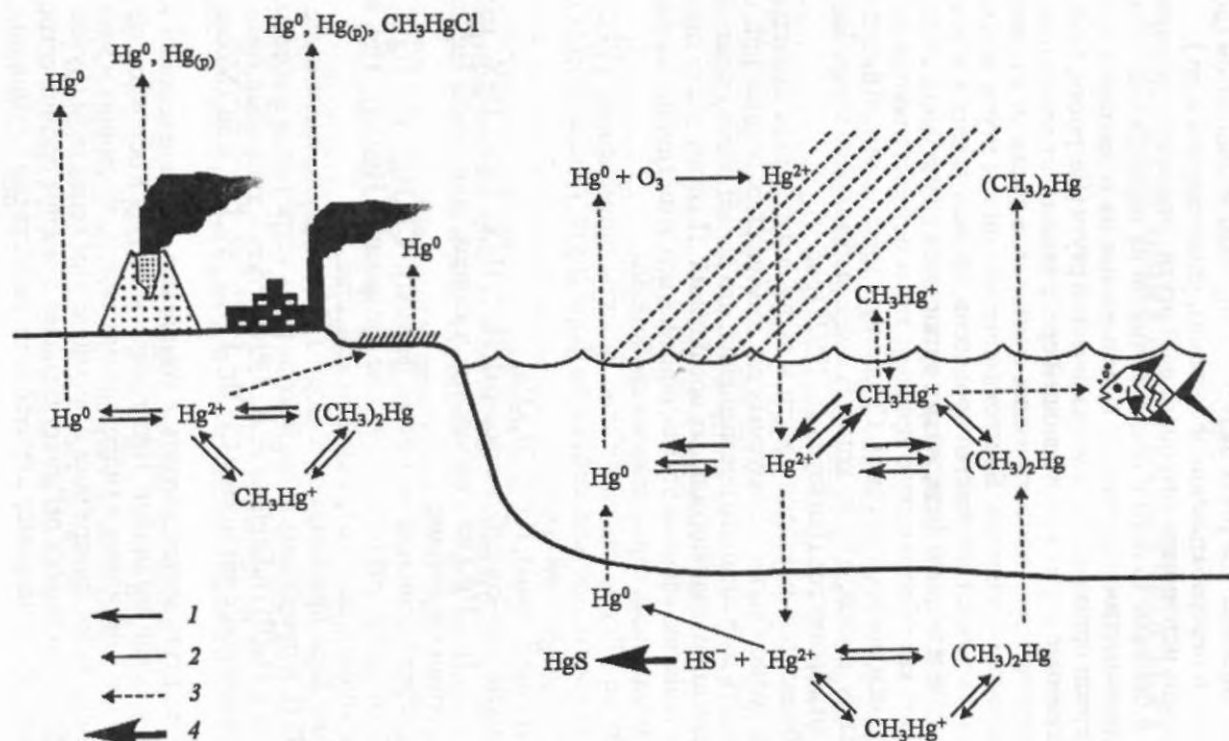


Рис. 4. Цикл ртути в биосфере (Barkay et al., 1992):

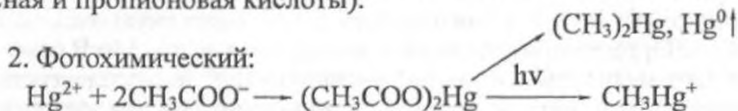
1 – реакции с участием микроорганизмов; 2 – направление реакций; 3 – транспортные процессы; 4 – процесс седиментации ртути за счет связывания Hg^{2+} и HS^- с образованием нерастворимого соединения

ми кислотами (ГК) и фульвокислотами (ФК). Обилие функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами обеспечивает высокую реакционную способность гумусовых веществ по отношению к ТМ (Орлов, 1990). Данные о прочности комплексных соединений ртути (II) с ГК и ФК свидетельствуют об их исключительно высокой устойчивости. По сравнению с другими ТМ ртуть (II) обладает наибольшим сродством к ГК (Kerndorff, Schnitzer, 1980). ГК способны связывать до 2.5 мг/г ртути. Удержание ртути почвой обусловлено не только образованием ковалентных связей с органическим веществом, но и низкой растворимостью в почве таких ее соединений, как фосфат, карбонат и особенно сульфид (Минеев и др., 1983).

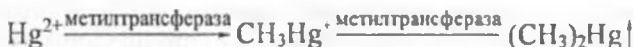
В водной и почвенной среде возможны процессы метилирования неорганической ртути, в результате которых образуются соединения типа $RHgX$ и $RHgR'$, где R и R' – органические радикалы, X – анион. Эти соединения характеризуются присоединением атома ртути к одному или двум атомам углерода с образованием ковалентных связей (Лапердина, 2000). Прочность связи углерод–ртуть невелика (13–52 ккал/моль) (Коттон, Уилкинсон, 1969), поэтому эти соединения легко подвергаются термическим и фотохимическим гомолитическим реакциям. Связь углерод–ртуть устойчива по отношению к воде, кислотам и основаниям, что обусловлено очень слабым сродством ртути к кислороду. С токсикологических позиций наиболее важны алкилртутные соединения с короткой цепью, в которых ртуть соединена с атомами углерода метильных и этильных групп (Ртуть. Критерий..., 1979).

Существует три возможных источника метилирования ртути в природных водах (Смирнов и др., 1989):

1. Химический: Hg^{2+} + доноры CH_3 -групп (метанол, этанол, уксусная и пропионовая кислоты).



3. Биохимический. Протекает в живых организмах (аэробные и анаэробные бактерии, актиномицеты, простейшие) под действием фермента метилтрансферазы, простетическая группа которого (метилкорриноид – CH_3B_{12}) содержит витамин B_{12} .



Процессы метилирования возможны и в высших растениях. С помощью газожидкостной хроматографии зафиксировано образование метилмеркурхлорида в листьях гороха, опрыснутого раствором



Рис. 5. Схема трансформации ртути при участии микроорганизмов

нитрата ртути (Gay, 1976). При загрязнении почв и воздуха ртутью растения накапливают ее в корнях и через листья выделяют обратно в воздух со скоростью до 250 мг/кг сырой массы в 1 ч (Siegel, Siegel, 1978). Растения могут выделять ртуть в воздух в виде летучего соединения – диметилртути (Gay et al., 1978).

Синтез диметилртути идет в 6000 раз медленнее, чем метилртути (Физиология..., 1988). Дальнейшее превращение образовавшихся метилпроизводных различно: диметилртуть испаряется, метилртуть включается в биоценоз (Трахтенберг, Коршун, 1990). По сравнению с неорганическими формами метилртуть обладает высокой способностью проникать через биологические мембраны (Ртуть: экологические..., 1992).

Реакция метилирования ртути обратима. Определены микроорганизмы, осуществляющие обратный процесс деметилирования ртути. Выделены устойчивые к ртути бактерии (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*), которые в состоянии превращать органические соединения ртути и Hg^{2+} в значительно менее токсичную элементарную ртуть. Органомеркуриаллиаза, кодируемая геном MerB (рис. 5), превращает метилртуть в менее токсичную Hg^{2+} , а ртутьредуктаза, кодируемая MerA, катализирует восстановление Hg^{2+} до элементарной ртути (Киуно, Рап-Нон, 2006). В обычных условиях элементарная ртуть улетучивается и возвращается в глобальный биогеохимический круговорот.

Введение в растительный организм генов MerA и MerB позволяет получать растения, способные переводить токсичные формы ртути в летучую элементарную ртуть. В настоящее время получены трансгенные растения арабидопсиса (*Arabidopsis*), репы (*Brassica rapa* L.), табака (*Nicotiana tabacum* L.), риса (*Oryza*), которые обладают повышенной устойчивостью к ртути (Patra, Sharma,

2000; Bizily et al., 2003). Они устойчивы к высоким концентрациям ртути в почве и способны испарять в 100–1000 раз больше ртути, чем дикорастущие растения (Rugh et al., 1998). Совместная экспрессия генов *MerA* и *MerB* в тканях растений, накапливающих большую биомассу, может стать многообещающим этапом на пути создания эффективной технологии очистки загрязненной ртутью окружающей среды при помощи растений. По мнению некоторых исследователей (Winfrey, Rudd, 1990), метилирование и деметилирование ртути – это своеобразный механизм детоксикации ртути у микроорганизмов, посредством перевода ее в более подвижные формы, диффундирующие в водную среду, что приводит к выводу этого металла из организма.

Ртуть относится к числу редких рассеянных элементов (Минеев и др., 1983). Содержание в почве определяется ее количеством в материнской породе, а также зависит от особенностей региона, ландшафта, метео- и геохимических факторов. Кларк ртути в земной коре, по А.П. Виноградову и по S.R. Taylor, составляет 0.08 мг/кг (цит. по: Ильин, 1991).

Фоновые уровни ртути в почвах нелегко оценить из-за широкого распространения антропогенного загрязнения этим металлом. Тем не менее имеющиеся данные по различным почвам мира показывают, что средние концентрации Hg в поверхностном слое почв не превышает 400 мкг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). По данным Д.С. Орлова (1985), пределы колебаний содержаний ртути в незагрязненных почвах достаточно велики и составляют от 0.01 до 0.8 мг/кг.

Для нормирования содержания ТМ в почвах в гигиенической токсикологии определены их ПДК. В почве (2.1 мг/кг) ПДК ртути установлена безотносительно химической формы, в которой она находится (Перечень ..., 1991). При таком содержании обеспечивается предотвращение загрязнения почвенных вод и атмосферного воздуха, удовлетворительно протекают процессы самоочищения почвы и не происходит накопление ощутимых количеств металла в сельскохозяйственной продукции.

Из почвы ртуть попадает в растения. Все растительные ткани содержат следы этого элемента (Минеев и др., 1983). Фоновое содержание ртути в растениях обычно находится на том же уровне, что и в почвах, и не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ % (Химия..., 1985). В наземных растениях кларк ртути по Н.Д.М. Bowen (1966) и по А.П. Добровольскому (1983) равен 0.015 и 0.012 мг/кг сухой массы, соответственно. По обобщенным данным, для большинства видов растений фоновое содержание ртути составляет 1–100 мкг/кг сухой массы (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Содержание ртути в растениях определяется их биологическими особенностями. Некоторые культуры способны поглощать ее из питательной среды в значительных количествах. К ним относят бобовые, салат, редис, картофель, томаты, морковь (Химия..., 1985). Ячмень может содержать ртути в 2 раза больше, чем почва (Минсеев и др., 1983). Лишайники, салат-латук и высшие грибы поглощают больше ртути, чем другие растения, растущие в том же месте (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

При загрязнении среды выращивания ртутью у растений проявляются симптомы токсичности. Токсичное действие на молодые растения ячменя отмечали при содержании ртути 3 мг/кг сухой массы (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В опытах Т. Naga и Y. Sonoda (цит. по: Минсеев и др., 1983) концентрация ртути в питательном растворе 1 мг/л подавляла формирование кочанов капусты (*Brassica oleracea* L.), при концентрации 10 мг/л наблюдалось пожелтение листьев и уменьшение массы корней. С. Ortega-Villasante с сотрудниками (2005) показано ингибирование роста корней проростков люцерны при выращивании в течение 7 дней на 30 мкмоль/л растворе $HgCl_2$.

Таким образом, ртуть занимает особое место среди ТМ. Этот элемент не является необходимым для живых организмов, при невысоких концентрациях в среде способен накапливаться в организме, вызывая симптомы токсичности. Ртуть отличается образованием большого количества химических соединений и возможностью их взаимного превращения. Процессы трансформации могут осуществляться в микроорганизмах и растениях. Весьма распространены процессы метилирования и деметилирования ртути.

Летучесть соединений ртути обуславливает трудности в постановке опытов и осуществлении контроля ее концентрации в питательной среде, идентификации форм, влияющих на растения. Возможно, именно с этим связано небольшое количество исследований, направленных на изучение реакций растений на присутствие ртути в среде выращивания, а также поведение токсиканта в системе растение – среда. Поскольку высокий уровень поступления ртути в среду из природных и промышленных источников, при сжигании горючих ископаемых, с бытовыми отходами представляет определенную опасность, особую актуальность приобретают исследования биоаккумуляции и фитотоксичности ртути. Растения, составляющие центральное звено природных экосистем, обеспечивают первичную продуктивность и дают начало трофическим цепям. Культивируемые растения являются источником кормов для домашних животных и пищи для человека. Поэтому особое внимание в наших исследованиях по фитотоксичности и биоаккумуляции ТМ уделялось накоплению и стрессорным эффектам ртути.

3.2. ДИНАМИКА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РТУТИ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ

Содержание тяжелых металлов в почвах и дикорастущих растениях. В Кировской области уровень антропогенного давления на природную среду относительно невелик. Но в центральной части области, где сосредоточены промышленные предприятия, экологическая обстановка может быть охарактеризована как предкризисная (Ашихмина, 1996). Один из серьезных источников загрязнения здесь – Кирово-Чепецкий химический комбинат (КЧХК). Это ведущее предприятие химии и нефтехимии в области и одно из крупнейших в России. В состав комбината входят заводы полимеров и минеральных удобрений. Общий выброс комбинатом загрязняющих веществ в 2005 г. составил 8 тыс. т, из них 65 % приходится на завод минеральных удобрений (О состоянии ..., 2006). По состоянию на 01.01.2000 г. в пойме р. Вятки складировано более 8 млн т отходов комбината, из них 437 тыс. т – радиоактивных, 1063 тыс. т – токсичных, в том числе 409 тыс. т – ртутьсодержащих (Экологическая безопасность ..., 2001). Одними из загрязнителей являются ТМ, в частности Hg, используемая на предприятиях в ртутных электролизерах. Загрязнение ртутью отмечается вблизи промплощадки завода полимеров КЧХК до уровней, превышающих ПДК.

В почвах и дикорастущих растениях Кировской области нами исследовано содержание тяжелых металлов (Cu, Zn, Hg, Co, Ni, Mn, Pb, Cr). Для оценки степени загрязнения ТМ почв и растений в районе Киров – Кирово-Чепецкой промышленной агломерации из мониторинговых площадей были выбраны 4 пробных участка, отличающихся по степени удаленности от источника загрязнения (рис. 6).

Участки 1 и 2 находятся в непосредственной близости от завода минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината (КЧХК): к северу на 100 м и к северо-востоку на 1 км, соответственно; участок 3 располагается в 45 км на северо-восток (в направлении господствующих зимних ветров); участок 4 – в 23 км на юго-восток от КЧХК (в направлении летних ветров). На этих участках в 2004–2005 гг. производили отбор проб почв и растений на содержание ТМ. Характеристика почв и растительности пробных участков представлена в табл. 3.

Для определения концентрации ТМ в корнеобитаемом слое почвы отбирали смешанную пробу методом конверта на глубине 0–5 и 5–15 см. Определение содержания ртути в растениях проводили из смешанной пробы, составленной из 20–40 индивидуальных растительных проб. Концентрацию Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Cr и Pb в растении-

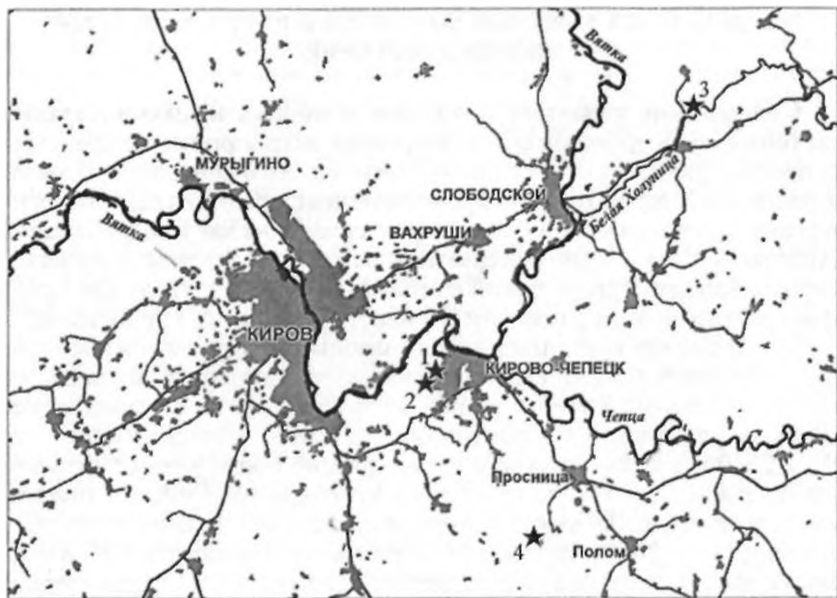


Рис. 6. Карта-схема расположения участков отбора проб для исследований. Звездочкой отмечены места отбора проб почвы и растительности для определения содержания тяжелых металлов

ях и почвах определяли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре Spectro Ciros^{CCD} по утвержденной методике (Методика выполнения ..., 1998).

Содержание ртути в почвах и растениях определяли методом беспламенной атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+. Для измерения массовой доли общей ртути в почве использовали методику, разработанную НПФ АП «Люмекс» (Методика выполнения..., 2000). Применение этой методики определения ртути в растениях затруднено из-за большого количества органического вещества в растительных образцах и отсутствия стандартов с высоким содержанием ртути. Чтобы адаптировать методику применительно к растениям, мы добавляли в растительные пробы мелкорастертый кварц в соотношении 1:20 (Скугорева, Головки, 2007).

В почвах исследованных участков валовое содержание большинства ТМ не превышало их кларк и ПДК (табл. 4), что свидетельствует о низком уровне загрязнения ТМ. Вместе с тем экспериментально установлено, что содержание ртути в почве всех участков не превышает ПДК (2.1 мг/кг сухой почвы), но в 10–20 раз превы-

Таблица 3

Характеристика почв и растительности пробных участков

Участок	Тип почвы	Тип фитоценоза	Доминанты
1	Аллювиальная дерновая сильно оподзоленная	Ельник снытево-кострцовый	Сныть обыкновенная, кострец безостый
2	среднесуглинистая на аллювии	Ельник хвощово-снытсвый	Хвощ лесной, сныть обыкновенная
3	Дерново-среднеподзолистая супесчаная на водно-ледниковых песках, подстилаемых элювием мергелистых глин	Сосново-пихтовый ельник чернично-кислично-зелено-мошный	Кислица обыкновенная, черника обыкновенная, мхи (плевроциум Шребера, дикранум, гилокомиум этажный, родобриум)
4	Слабоподзолистая супесчаная на водно-ледниковых песках	Ельник-кисличник с единичной осиной и пихтой	Кислица обыкновенная, щитовник мужской

шает кларк ртути в земной коре (0.08 мг/кг сухой почвы по Виноградову, 1962).

Максимальное количество Mn, Zn, Cu и Hg содержалось в верхнем слое почвы (глубина 0–5 см), что является результатом фиксации ртути органическим веществом почвы. Наибольшим содержанием Zn, Cu, Hg, Cr, Co и Ni отличается участок 1, который находится в 100 м к северу от завода минеральных удобрений КЧХК. В почве участка 4, удаленного от антропогенных источников загрязнения, содержание Mn, Zn, Pb, Hg невысоко. Наименьшие концентрации других тяжелых металлов (Cu, Cr, Co и Ni) характерны для почвы участка 3.

Общее представление о накоплении элементов дает суммарное содержание ТМ в растениях. Максимальное суммарное количество ТМ отмечено в почве участков 1 и 3, наименьшее – в почве участка 4. Доля необходимых растениям элементов (Zn, Cu, Mn, Co, Ni) на исследуемых участках составляла 84–99 % от суммарного содержания этих ТМ. Доля марганца в суммарном содержании ТМ была максимальна и составляла 65–96 %.

Для мониторинга использовали следующие виды растений: малина обыкновенная (*Rubus idaeus* L.), чистотел большой (*Chelidonium majus* L.), крапива двудомная (*Urtica dioica* L.), сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria* L.), ель гибридная (*Picea x fennica* (Regel) Kom.), кислица обыкновенная (*Oxalis acetosella* L.), копытень европейский (*Asarum europaeum* L.), хвощ лесной (*Equisetum silvaticum* L.), кострец безостый (*Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub), черемуха

Таблица 4

Валовое содержание тяжелых металлов в почвах Кировской области,
мг/кг воздушно-сухой массы

Участок	Глубина отбора, см	Zn	Cu	Mn	Co	Ni
1	0-5	57±2	29±1	1035±79	10±1	53±2
	5-15	53±2	27±2	953±41	12	59±2
2	0-5	21±1	8.8±0.6	513±46	5.3±0.5	17±1
	5-15	20±1	8.5±0.5	520±35	5.4±0.3	18±2
3	0-5	33±3	3.1±0.1	1967±93	2.9±0.2	5.8±0.1
	5-15	21±1	2.5±0.3	840±36	2.1±0.1	5.0±0.3
4	0-5	17±1	4.9±0.2	180±10	3.7±0.2	11±1
	5-15	15±1	3.7±0.3	107±12	2.2±0.2	8.8±0.4
Кларк		83	47	1000	18	58
ПДК		100'	66'	1500'	100"	85'
Участок	Глубина отбора, см	Pb	Cr	Hg	Суммарное содержание ТМ	Доля необходимых растениям ТМ, %
1	0-5	12±1	43±2	1.7±0.1	1241	95
	5-15	11.4±0.3	48±2	0.67±0.04	1164	91
2	0-5	8.1±0.3	18±2	0.35±0.02	592	96
	5-15	7.9±0.5	20±2	0.27±0.01	600	95
3	0-5	18.5±1.3	8.3±0.2	0.29±0.02	2039	99
	5-15	9.1±0.4	7.6±0.3	0.15±0.01	887	99
4	0-5	7±0.3	13±2	0.22±0.01	237	90
	5-15	7.2±0.9	19±2	0.12±0.02	163	84
Кларк		16	83	0.08		
ПДК		32'	50"	2.10'		

Номера участков в табл. соответствуют номерам участков в табл. 3.

' ПДК, Россия (Перечень ..., 1991).

" ПДК, Германия (Кабата-Пендмас, Пендмас, 1989).

обыкновенная (*Padus racemosa* (Lam.) Gilib.) и щитовник мужской (*Dryopteris filix mas* (L.) Schott). Выбор растений был обусловлен их встречаемостью на всех исследованных участках.

В целом на исследуемых участках во всех растениях, за исключением копытня европейского, цинка содержится больше в подземной части (рис. 7). Накопление цинка в корневой системе малины

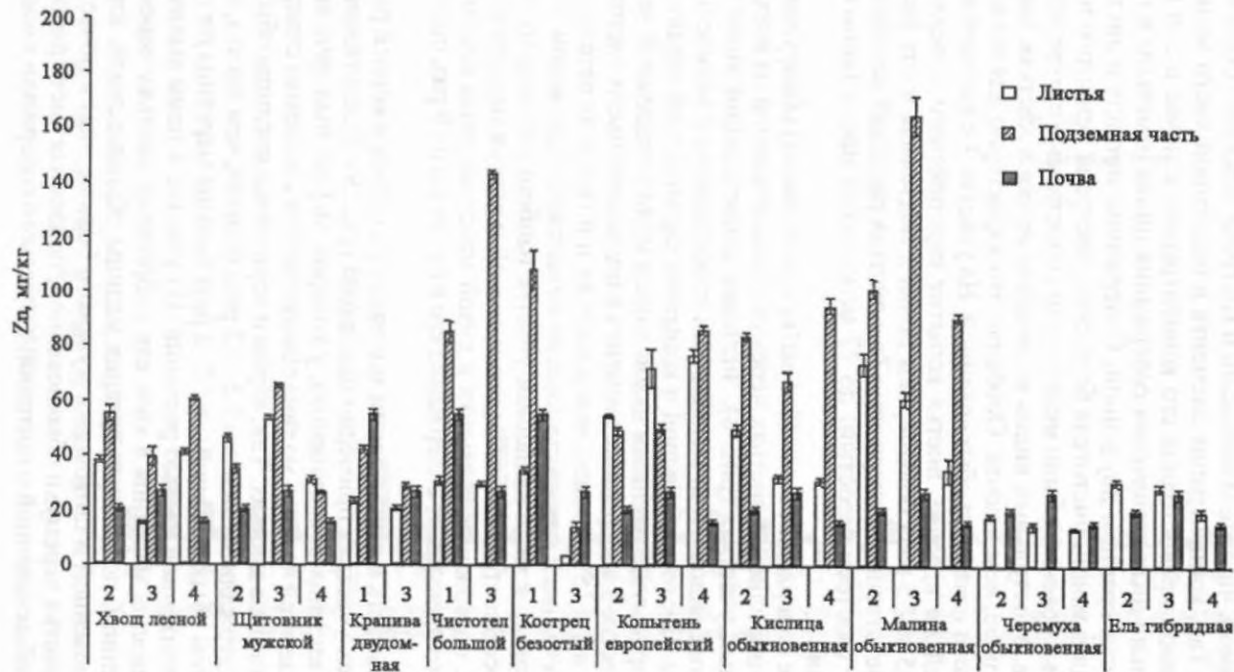


Рис. 7. Валовое содержание цинка в почвах и растениях, мг/кг сухой массы.

Здесь и далее (рис. 7–15): 1, 2, 3, 4 – номера пробных участков

обыкновенной, чистотела большого и костреца безостого было наибольшим. Так, концентрация элемента в подземной части малины обыкновенной превосходила его концентрацию в почве в 5–6 раз. Относительно низкие значения содержания цинка отмечены в подземной части крапивы двудомной. Содержание металла в листьях крапивы двудомной, чистотела большого, костреца безостого и черемухи обыкновенной было меньше или сопоставимо с содержанием в почве. У остальных видов количество цинка в листьях значительно больше, чем в почве. Особенно это характерно для копытня европейского и малины обыкновенной. На участке 3 с высокой концентрацией Zn в почве, листья копытня европейского содержали цинка в 1.5 и 2.5 раза больше, чем почва и подземная часть растений, соответственно. Содержание Zn в листьях растений колебалось от 4 мг/кг (кострец безостый) до 77 мг/кг сухой массы (копытень европейский).

Низкое содержание *меди* (5–6 мг/кг сухой массы) обнаружено в хвое ели гибридной и листьях черемухи обыкновенной на всех исследованных участках (рис. 8). Значения концентраций этого элемента у этих видов были меньше или сопоставимы с количеством Cu в почве. Чистотел большой и копытень европейский характеризовались преимущественным накоплением меди в подземной части. Так, на участке 3 содержание элемента в подземной части чистотела большого в 6 и 15 раз выше, чем в листьях и почве, соответственно. В почвах участка 2 нами установлено невысокое содержание меди. По отношению к меди на данном участке наибольшей аккумулярующей способностью обладали хвощ лесной и листья малины обыкновенной, содержание элемента в сухой массе которых составило 0.017%, что превышает содержание его в почве в 6 и 19 раз, соответственно.

Способность к аккумуляции *марганца* у листьев и корней растений на всех участках примерно одинакова (рис. 9). Исключение составляют кислица обыкновенная, у которой эффект был ярче выражен у подземной части, и малина обыкновенная с высоким содержанием марганца в листьях. Так, корни и корневища кислицы обыкновенной содержали элемента в 1.5–3.3 раза больше, чем листья, а листья малины обыкновенной – в 1.5–2 раза больше марганца по сравнению с подземной частью растений. На участке 4 нами выявлено, что содержание марганца в хвое ели гибридной, листьях черемухи обыкновенной, подземных органах малины обыкновенной, кислицы обыкновенной и щитовника мужского больше, чем в почве. Например, листья черемухи обыкновенной, подземная часть растений кислицы обыкновенной и щитовника мужского содержали элемента

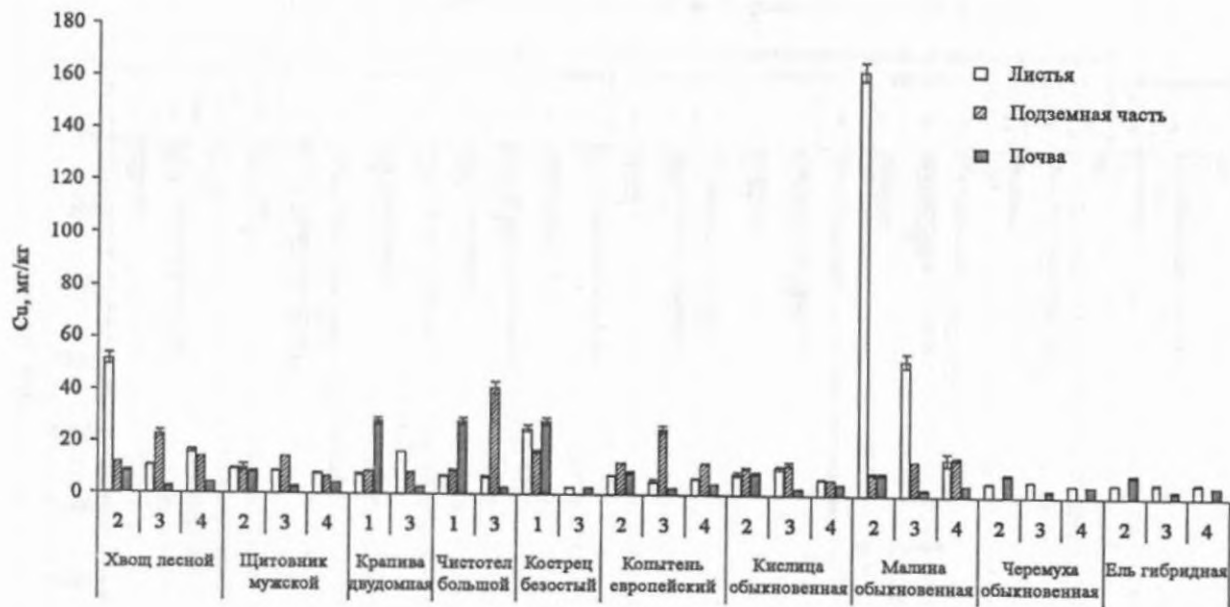


Рис. 8. Валовое содержание меди в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

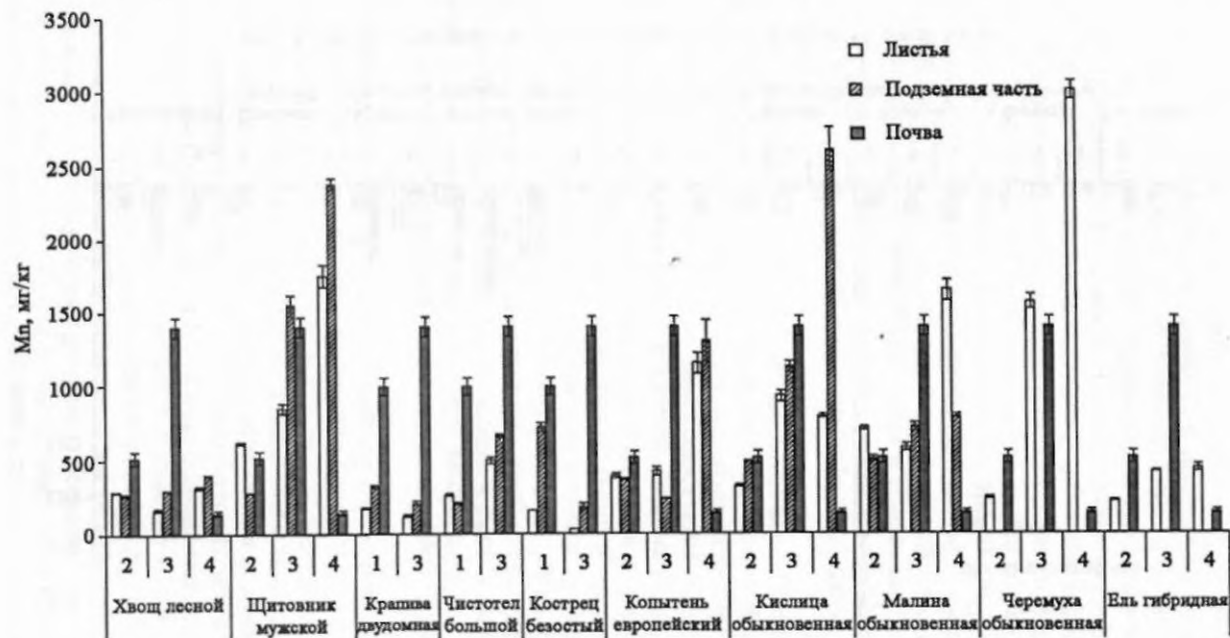


Рис. 9. Валовое содержание марганца в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

в 17–20 раз больше, чем почва. На данном участке максимальное количество металла содержали листья черемухи обыкновенной (0.3 %) и подземная часть кислицы обыкновенной (0.26 %). Наименьшие значения содержания марганца в листьях были характерны для крапивы двудомной и костреца безостого на участке 3.

По сравнению с корнями и корневищами листья всех исследованных растений на четырех пробных участках характеризовались меньшим накоплением *кобальта* (рис. 10). Минимальную концентрацию элемента имели листья крапивы обыкновенной, чистотела большого, костреца безостого. Накопление кобальта происходило в большей степени в подземной части растений. Максимальное количество элемента обнаружено в листьях хвоща лесного и щитовника мужского, особенно на участке 4. Концентрация кобальта в подземной части щитовника мужского и малины обыкновенной на участке 4 была высокой, превосходящей содержание в почве в 2 и 2.6 раза. Подземная часть растений копытня европейского содержала наименьшее количество данного металла.

Содержание *никеля*, как и кобальта, в корневищах и корнях исследованных растений было выше, чем в листьях (рис. 11). В большинстве случаев количество никеля в тканях растений было ниже, чем в почве. Наибольшее содержание элемента определено в подземных частях крапивы двудомной и костреца безостого на участке 3; малины обыкновенной, хвоща лесного и щитовника мужского – на участках 3 и 4. Так, на участке 3 в корнях и корневищах крапивы обыкновенной и хвоща лесного содержание Ni было в 8 раз больше, чем в почве. Подземные органы копытня европейского имели наименьшую концентрацию никеля. Пределы колебаний содержания элемента в листьях растений составляли 1 мг/кг (кострец безостый) – 10.5 мг/кг сухой массы (щитовник мужской).

При сопоставлении концентрации *свинца* в разных частях растений выявлено, что аккумуляторами элемента являются корни и корневища. Например, содержание Pb в подземных частях малины обыкновенной и кислицы обыкновенной на участке 4 было в 2 и 3 раза больше, чем накопление этого металла в листьях (рис. 12). Сравнительно низкие значения содержания элемента определены в листьях крапивы двудомной, чистотела большого, костреца безостого. Как видно из рис. 12, пределы колебаний концентраций свинца в листьях растений от 2 мг/кг (кострец безостый) до 12 мг/кг сухой массы (черемуха обыкновенная). Концентрация свинца в большинстве растений на исследованных участках была ниже, чем в почве. Исключение составили данные по содержанию свинца в листьях черемухи обыкновенной и подземных частях малины обыкновенной, кисли-

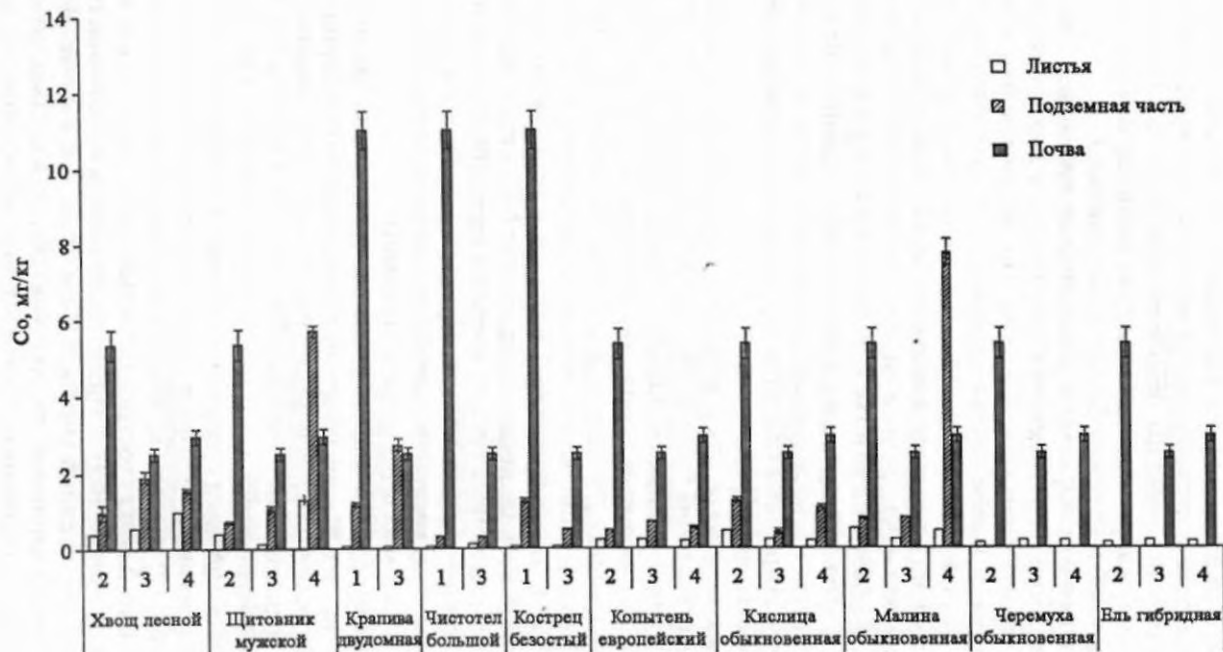


Рис. 10. Валовое содержание кобальта в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

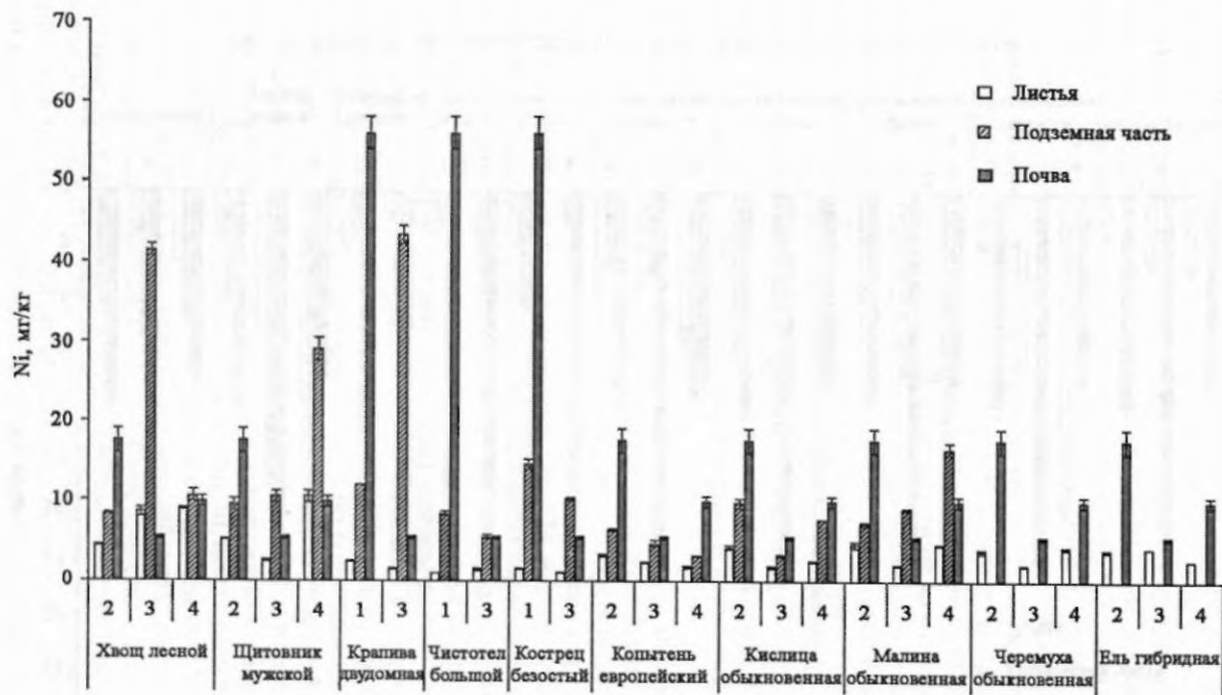


Рис. 11. Валовое содержание никеля в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

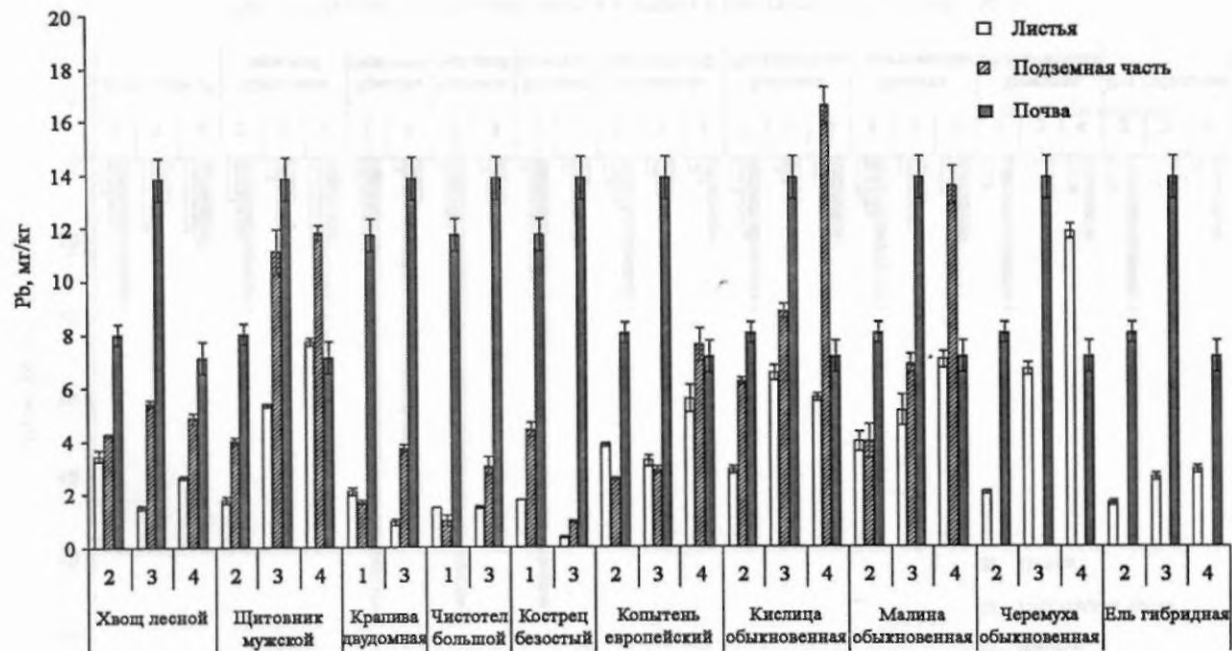


Рис. 12. Валовое содержание свинца в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

цы обыкновенной и щитовника мужского на участке 4. Среднее количество металла в почве данного участка (на глубине 0–5 см) было невысоким. Однако содержание элемента в листьях черемухи обыкновенной и подземных частях малины обыкновенной, кислицы обыкновенной и щитовника мужского на данном участке нами выявлено в 1.5–2.3 раза больше, чем концентрации свинца в почве.

У всех исследованных растений количество *хрома* в листьях было ниже, чем в корнях и корневищах (рис. 13). Абсолютные значения содержания *Сг* в листьях растений сравнительно невысоки в пределах 0.7 мг/кг (ель гибридная) – 5.4 мг/кг сухой массы (кислица обыкновенная). В тканях большинства растений концентрация элемента не превышала его количества в почве. Исключение составили подземные части малины обыкновенной и щитовника мужского на участках 3 и 4, крапивы двудомной и хвоща лесного – на участке 3. Крапива двудомная и хвощ лесной на участке 3 отличались наибольшей аккумуляцией металла в подземной части, превосходящей почву в 10–12 раз. Наименьшее содержание *хрома* на всех исследованных нами участках было определено в корнях и корневищах копытня европейского.

У большинства растений содержание *ртути* в тканях не превышало концентрацию в почве (рис. 14). Такие растения, как хвощ лесной и чистотел большой, накапливали металл преимущественно в листьях. Содержание элемента в корнях и корневищах исследуемых растений изменялось в пределах от 81 до 774 мкг/кг сухой массы. Наибольшее концентрирование элемента характерно для хвоща лесного: содержание *ртути* в листьях в 1.2–3 раза больше, чем в подземных органах, и в 3–5 раз больше, чем в почве. Листья черемухи обыкновенной отличались наименьшим содержанием *ртути*.

Для общей оценки мы рассчитали содержание *ТМ* в растениях и в почве, просуммировав концентрации всех элементов. Для большинства видов *суммарное содержание ТМ* было сопоставимо с общим количеством элементов в почве, за исключением участка 4 (рис. 15). При относительно невысокой концентрации *ТМ* в почве данного участка высокое содержание металлов обнаружено в листьях черемухи обыкновенной и малины обыкновенной, подземной части кислицы обыкновенной, растениях копытня европейского и щитовника мужского. В листьях черемухи обыкновенной определено наибольшее суммарное содержание *ТМ* (3 %). Способность аккумулировать *ТМ* выражена в меньшей степени у листьев костреца безостого на участке 3. Содержание *ТМ* в подземных органах исследованных растений изменялось от 220 мг/кг (кострец безостый) до 2730 мг/кг сухой массы (кислица обыкновенная). Среднее значение доли необ-

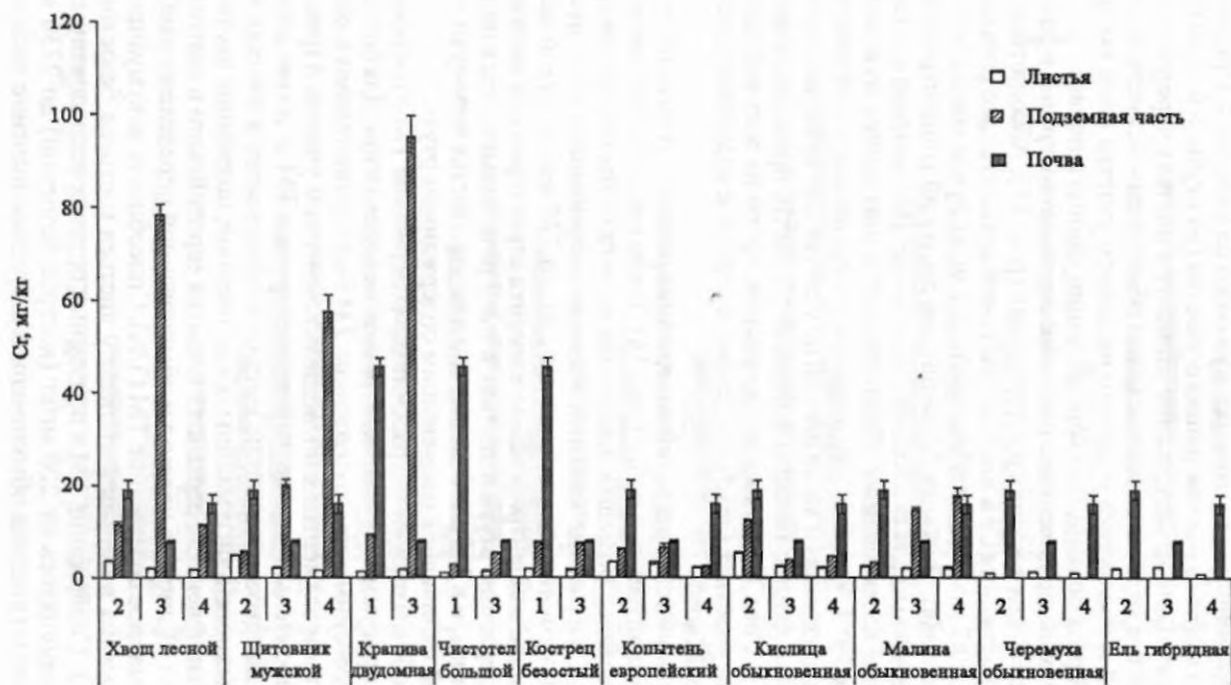


Рис. 13. Валовое содержание хрома в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

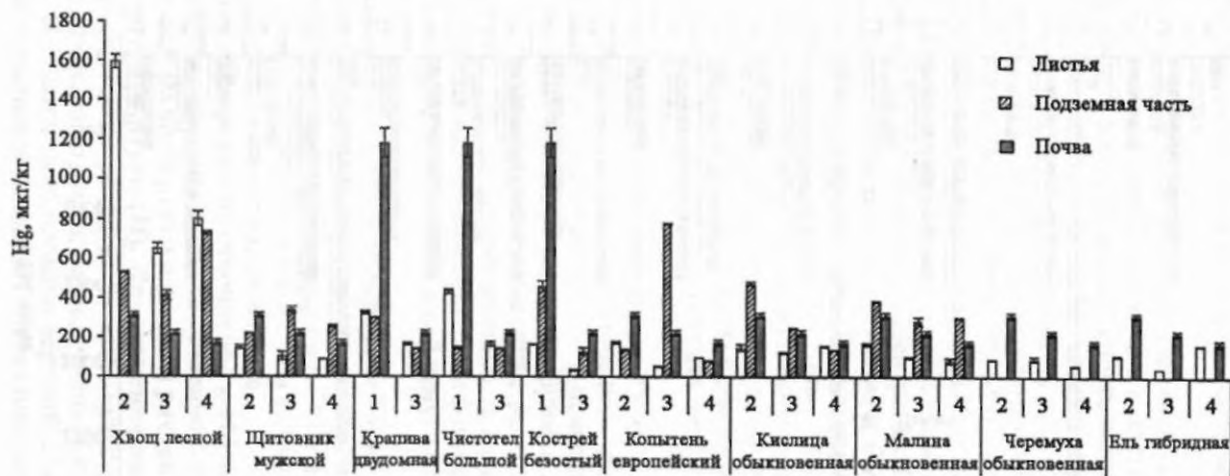


Рис. 14. Валовое содержание ртути в почвах и растениях, мкг/кг сухой массы

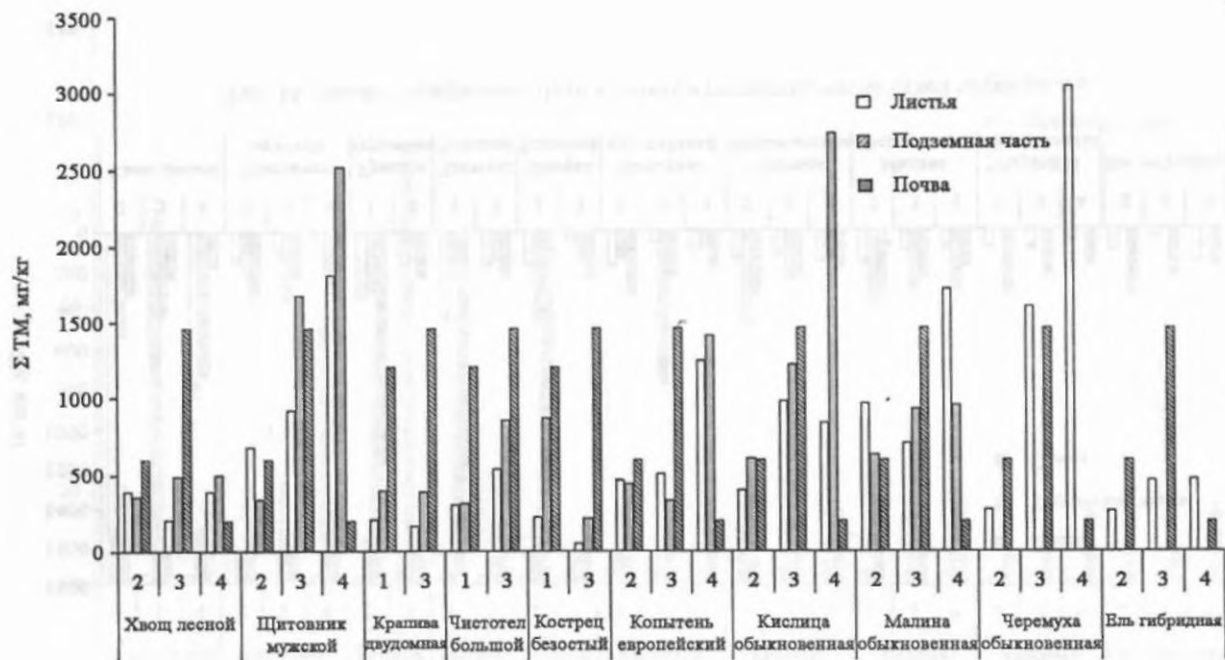


Рис. 15. Суммарное содержание тяжелых металлов в почвах и растениях, мг/кг сухой массы

ходимых растениям элементов в суммарном содержании ТМ составило 96–99 %.

У большинства исследованных растений содержание Zn, Co, Ni, Pb и Cr было выше в подземной части, чем в листьях. Накопление ТМ в большей степени в корнях может свидетельствовать о том, что растения являются по отношению к ТМ эксклюдерами. Корень у них играет роль «барьера» на пути проникновения избыточных количеств металла в наземную часть. Видами-аккумуляторами ТМ можно считать малину (Cu), хвощ (Hg), черемуху (Pb, Mn), содержащих в листьях металла больше, чем в корнях. Изученные нами виды растений различаются по накоплению ТМ, что является признаком их экологической стратегии. Таким образом, концентрация Co, Ni, Pb и Cr в растительных тканях, за редким исключением, была ниже, чем в почве. Наибольшим накоплением всех ТМ отличались растения малины и щитовника, которые содержали данные элементы в десятки раз больше, чем почва. Небольшие количества металлов, кроме цинка, являющегося для растений необходимым элементом, накапливали чистотел и козлорец. Наибольшую долю в суммарном содержании ТМ в растениях, как и в почвах, составляли необходимые для них элементы.

Для большинства растений содержание ТМ было сопоставимо с количеством элементов в почве, за исключением участка 4. При относительно невысокой концентрации ТМ в почве данного участка сравнительно высокое их содержание обнаружено в листьях черемухи и малины, подземной части кислицы, растениях копытня и щитовника (см. рис. 15). По нашему мнению, повышенная концентрация ТМ в этих растениях связана с другими факторами, например, с кислотностью почвы, содержанием в ней гумуса и элементов питания.

Подводя итог исследованиям содержания ТМ в почвах и дикорастущих растениях, можно сформулировать следующие выводы.

1. При сравнительно низком содержании ТМ в почве дикорастущие растения способны аккумулировать их в количестве, превосходящем в несколько раз концентрации в почве.

2. Большинство растений по отношению к ТМ являются эксклюдерами, накапливая элементы преимущественно в корнях.

Динамика содержания ртути в почве и растениях при внесении в почву нитрата ртути (II). Для изучения динамики ртути в системе почва – растение проведены опыты с культурными растениями (пелюшка, кресс-салат, салат, редис, ячмень) в условиях почвенного питания. В опытах использовали верхний 15-сантиметровый слой типичной подзолистой почвы со следующими агрохимическими

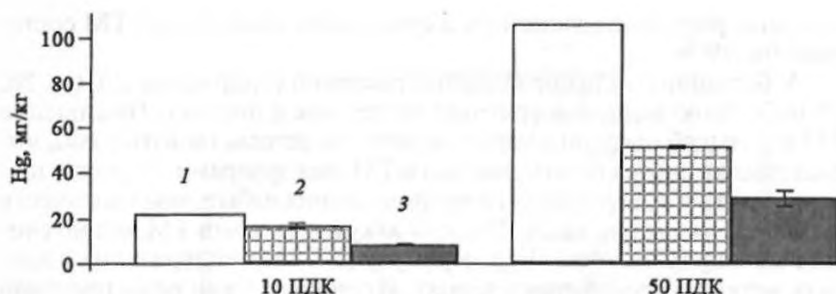


Рис. 16. Динамика валового содержания ртути в почве при выращивании пелюшки, мг/кг сухой почвы:

1, 2, 3 – дни от появления всходов, соответственно 0, 15 и 40 дней

характеристиками: $pH_{KCl} - 5.6 \pm 0.1$, $pH_{H_2O} - 6.0 \pm 0.2$, содержание гумуса – 1.55 %. В почву вносили азот, фосфор, калий из расчета, соответственно, 0.2, 0.15 и 0.15 г действующего вещества на 1 кг почвы. Растения выращивали в сосудах с дном, от осадков растения укрывали пленкой, полив осуществляли водопроводной водой.

Загрязнение почвы создавали внесением моногидрата нитрата ртути (II) – $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ из расчета 18, 36, 54, 90, 108 и 180 мг соли на кг сухой почвы, что соответствовало содержанию 5, 10, 15, 25, 30, 50 ПДК ртути (Перечень ..., 1991). Известно, что при содержании в почве ПДК ртути (2.1 мг/кг сухой почвы) не происходит накопление ощутимых количеств металла в сельскохозяйственной продукции. Н.Г. Зырин и Л.К. Садовникова (Химия ..., 1985) показали, что дозу ртути (при внесении в виде нитрата ртути (II)) выше 20 мг/кг (≈ 10 ПДК) можно считать токсичной для ячменя на дерново-подзолистой почве.

В опытах с пелюшкой (*Pisum arvense* L.) сорта Надежда определение содержания ртути в почве проводили сразу после внесения $Hg(NO_3)_2$ через 15 и 40 дней после появления всходов растений (Скугорева, Головки, 2007). С течением времени содержание ртути в почве заметно изменилось (рис. 16). Так, через 15 дней после появления всходов содержание ртути в почве было в 1.3 и 2 раза меньше исходного (фоновое) – 10 и 50 ПДК, соответственно. Через 40 дней после появления всходов пелюшки содержание ртути в почве снизилось еще в 2 раза.

В опытах с овощными культурами валовое содержание ртути в почве определяли сразу после внесения $Hg(NO_3)_2$, а также после уборки растений. Урожай кресс-салата (*Lepidium sativum* L.), редиса (*Raphanus sativus* var. *radicula*) сортов Софит, 18 дней, Французский завтрак и салата (*Lactuca sativa* L.) сорта Московский парниковый

Таблица 5

**Валовое содержание ртути в почве после уборки овощных культур,
мг/кг сухой почвы**

Культура	Вариант		
	Контроль	10 ПДК	25 ПДК
Кресс-салат (30 дней)	1.38±0.01	24.8±0.9	54.9±1.0
Кресс-салат (20 дней) ¹⁾	0.91±0.07	35.3±0.1	64.2±2.5
Салат сорта Московский парниковый	1.29±0.09	27.8±1.0	54.8±3.2
Редис сорта 18 дней	0.88±0.05	24.4±2.1	53.1±4.6
Редис сорта Софит	0.55±0.03	22.3±0.4	50.6±0.2
Редис сорта Французский завтрак ¹⁾	0.59±0.02	38.4±0.3	60.3±1.4

Здесь и далее: ¹⁾При выращивании 20-дневных растений кресс-салата и редиса сорта Французский завтрак использовали дозы 15 и 30 ПДК ртути.

снимали через 20 (30), 40 и 50 дней от посева, соответственно. Сразу после внесения $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в почву содержание ртути было равно 22, 33, 53 и 64 мг/кг сухой массы в вариантах 10, 15, 25 и 30 ПДК, соответственно. После уборки овощных культур концентрация элемента в почве мало отличалась от исходного количества (табл. 5). Так, через 30 дней после появления всходов кресс-салата количество ртути в вариантах 10 и 25 ПДК составило 25 и 55 мг/кг сухой массы. Другими словами, значительных изменений содержания ртути в почве с течением времени не происходило. Аналогичные результаты получены и по содержанию ртути в почвах из-под других овощных культур.

Ртуть легко поглощается корневой системой и распределяется в растении по разным органам. Через 15 дней после появления всходов пелюшки при дозе 50 ПДК ртути содержание элемента в корнях было в 10 раз выше, чем в побегах (табл. 6). У 40-дневных растений пелюшки в корнях содержалось в 100–150 раз больше ртути, чем в листьях и стеблях. При 50 ПДК корни растений пелюшки накапливали элемента в 20–45 раз больше, чем его концентрация в почве. Аккумуляция ртути в корнях кресс-салата при 25 ПДК была в 20–70 раз выше, чем в побегах. При 10 и 25 ПДК в корнях 20-дневных растений кресс-салата ртути содержалось в 6 раз меньше, чем в корнях 30-дневных растений. В корнях 30-дневных растений кресс-салата накапливалось в 10–30 раз больше ртути, чем в почве.

Корни редиса и салата при высокой концентрации ртути в почве (25 и 30 ПДК) накапливали ее в 5–20 раз больше, чем содер-

Таблица 6

**Валовое содержание ртути в кормовых и овощных растениях,
мг/кг сухой массы**

Культура			Вариант		
			Контроль	10 ПДК	25 ПДК
Пелюшка ¹⁾	15-дневные	Корни	3.4±0.3	399±41**	1116±89**
		Побеги	6.6±0.6	45.0±0.1***	108±9**
	40-дневные	Корни	4.6±0.2	289±4***	1180±110**
		Побеги	4.0±0.6	9.2±1.3*	21±3*
		Листья	2.4±0.1	2.8±0.2	7.3±0.1***
		Стебли	1.8±0.1	3.4±0.1**	11±1**
Кресс-салат	20-дневные ¹⁾	Корни	2.2±0.3	43±1.8***	257±8***
		Листья	1.60±0.04	3.8±0.1*	16±3*
		Стебли	1.9±0.3	2.1±0.6	5.2±0.2**
	30-дневные	Корни	17±1	245±5***	1670±36***
		Листья	25±1	15±2*	62±7*
		Стебли	20±1	14±2*	24±1*
Салат		Корни	14±1	65±3**	
		Побеги	4.4±0.1	10.1±0.5**	
Редис сорта 18 дней		Корни	5.2±0.7	48±1***	312±17**
		Корнеплоды	1.9±0.1	7±0.1***	18±2**
		Листья	2.4±0.1	16±1**	28±2**
		Стебли	2.1±0.4	4.5±0.7*	4.8±0.1**
Редис сорта Софит		Корни	5.0±0.1	10.7±0.2***	498±30**
		Корнеплоды	1.62±0.03	6.50±0.03***	26±4**
		Листья	2.4±0.1	8.1±0.6**	33±3**
		Стебли	1.5±0.1	4.90±0.02***	26±2**
Редис сорта Французский завтрак ²⁾		Корни	2.2±0.1	22±3**	210±9***
		Листья	1.1±0.2	2.5±0.1**	9.0±2.5*
		Стебли	1.90±0.02	4.0±0.1***	9.1±0.5**

Здесь и далее: ¹⁾При выращивании пелюшки использовали дозы 10 и 50 ПДК ртути.

Различия между опытом и контролем достоверны при: * p≤0.05; ** p≤0.01; *** p≤0.001.

²⁾Отсутствие растений из-за ингибирования прорастания семян при действии ртути.

жали листья и почва. У салата при 10 ПДК в корнях содержалось ртути 2–6.5 раза больше, чем в почве и побегах. Содержание ртути в корнеплодах редиса было невелико и сопоставимо с листья-

Таблица 7

Содержание ртути в растениях ячменя, мг/кг сухой массы

Органы	Контроль	5 ПДК	10 ПДК	25 ПДК	50 ПДК
<i>25-дневные растения</i>					
Побеги	0.29±0.02	0.89±0.14**	1.17±0.09***	5.72±0.13***	11.08±0.54***
Корни	0.93±0.09	22.88±2.00***	103.98±10.72***	388.40±5.78***	831.00±38.50***
<i>80-дневные растения</i>					
Побеги	0.32±0.06	0.51±0.05*	Не определяли	3.46±0.22***	6.47±0.36***
Листья	0.76±0.12	1.08±0.14*		10.46±0.66***	15.78±0.81***
Стебли	0.34±0.02	0.46±0.09		3.03±0.54**	5.93±0.86***
Корни	1.07±0.16	11.41±0.20***		115.24±5.34***	323.69±34.75***
Колосья	0.22±0.03	0.36±0.07*		1.15±0.21**	2.29±0.35**

Здесь и далее в подобных таблицах: различия между опытом и контролем достоверны при: * $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$; *** $p \leq 0.001$.

ми и стеблями. Ячмень (*Hordeum distichum* L.) сорта Новичок, как и другие исследованные культуры, накапливал ртуть преимущественно в корнях (табл. 7). Содержание элемента в корнях ячменя при дозе 5–50 ПДК ртути было в 20–85 раз выше, чем в надземных органах.

Таким образом, наибольшую аккумулялирующую способность имели корни растений. При внесении в почву высоких доз ртути отмечено максимальное концентрирование ртути в корнях растений пелюшки и кресс-салата, которые содержали в десятки и сотни раз больше элемента, чем побеги. Согласно литературным данным (Химия..., 1985), в корнях может локализоваться до 95 % всего количества ТМ, содержащихся в растении. Изучая распределение ртути по органам культурных растений (пшеница, горох, цветная капуста, листовой салат), М. John (1972) установил, что основное количество поглощенной ртути аккумулировалось в корневой системе. Y. Wang и M. Greger (2003) показано, что при инкубации проростков ивы на питательном растворе с содержанием хлорида ртути (II) 0.5 мМ через 3 дня концентрация ртути в побегах и корнях составляла 0.3 и 250 мг/кг сырой массы, соответственно. Преимущественное накопление в корнях растений характерно и для других ТМ. Изучая распределение Cd и Ni по органам пшеницы, О.И. Гамзикова и В.С. Барсукова (1996) сделали вывод, что с ранних этапов развития и на протяжении всего онтогенетического цикла корень берет на себя концентрирующие функции.

По отношению к ртути большинство растений проявляют стратегию эксклудера. У эксклудеров корень играет роль «барьера» на пути проникновения избыточных количеств металла в наземную часть, поэтому отношение концентраций побег/корень < 1 (Baker, 1981). Повышенная концентрация ртути в корнях свидетельствует о наличии защитного барьера. По имеющимся данным (Серегин и др., 2004) при невысоких дозах ТМ в среде выращивания они транспортируются по апопласту и накапливаются в поверхностных тканях корня: ризодерме и коре. Пояски Каспари и плазмалемма клеток эндодермы играют барьерную роль. При увеличении концентрации токсиканта барьерная функция плазмалеммы нарушается, и значительное количество ионов металла входит внутрь клеток.

Результаты наших опытов свидетельствуют о том, что при высоких дозах ртути корни кресс-салата, салата и пелюшки накапливали этот элемент в десятки раз больше по сравнению с содержанием в почве (см. табл. 6). При уборке корни, имеющие высокое содержание ртути, могут оставаться в почве, что создает угрозу концентрирования токсиканта в верхнем корнеобитаемом слое.

Для оценки качества пищевых продуктов разработаны и утверждены нормативы СанПиН 2.3.2.1280–03. Согласно этому документу, допустимый уровень содержания ртути в овощах составляет 0.02 мг/кг. Чтобы оценить уровень загрязнения опытных растений, сделан пересчет содержания ртути в съедобных частях в мг/кг сырой массы (табл. 8). Видно, что для всех культур уровень ртути превышал допустимые нормы. Употребление таких растений в пищу или в корм животным создает определенную опасность их здоровью.

На основе данных по содержанию ртути в почве и растениях (см. табл. 6), накоплению биомассы растений (см. главу 3.3., табл. 14) нами рассчитана величина выноса ртути растениями из почвы (табл. 9). Пределы изменения доли накопления ртути опытными растениями изменялись от 0.04 до 1.4% от исходного содержания в почве. Наибольшие значения были характерны для пелюшки: при дозе 10 ПДК накопление ртути пелюшкой составило 0.7 и 1.4 % для 15- и 40-дневных растений, соответственно. Несколько меньшее количество элемента накапливали 30-дневные растения кресс-салата и редиса сорта 18 дней. Можно полагать, что различия в уровне аккумуляции ртути растениями обусловлены их биологическими особенностями. Из литературы известно, что бобовые способны поглощать из питательной среды значительные количества элементов (Химия..., 1985).

Полученные нами данные согласуются с имеющимися в литературе. Так, В.Б. Ильиным (2006) показано, что вынос свинца растениями пшеницы из дерново-подзолистой почвы с содержанием элемента

Таблица 8

**Валовое содержание ртути в хозяйственно полезной части растений,
мг/кг сырой массы**

Культура	Орган	10 ПДК	25 ПДК
Кресс-салат: 30-дневные растения 20-дневные растения ¹	Лист	1.62±0.22	6.39±0.72
	Стебель	1.38±0.20	2.05±0.09
	Лист	0.37±0.01	1.50±0.28
	Стебель	0.25±0.07	0.54±0.02
Салат сорта Московский парниковый	Побег	0.57±0.03	—
Редис сорта 18 дней	Корнеплод	0.340±0.005	0.91±0.10
Редис сорта Софит	Корнеплод	0.260±0.001	1.03±0.16
Редис сорта Французский завтрак ¹	Корнеплод	0.110±0.004	0.38±0.11
Пелюшка ¹ : 15-дневные растения 40-дневные растения	Побег	5.35±0.01	14.11±1.18
		2.02±0.29	3.77±0.54

¹ См. примечание к табл. 5.

Таблица 9

**Вынос ртути культурными растениями из почвы, % от исходного
содержания в почве**

Культуры	10 ПДК	25 ПДК
Кресс-салат: 30-дневные растения 20-дневные растения ¹	0.20	0.33
	0.04	0.06
Салат сорта Московский парниковый	0.08	—
Редис сорта 18 дней	0.31	0.28
Редис сорта Софит	0.09	0.19
Редис сорта Французский завтрак ¹	0.04	0.06
Пелюшка ²⁾ 15-дневные растения 40-дневные растения	0.67	0.38
	1.41	0.75

¹ См. примечание к табл. 5.

500 мг/кг ($\approx$ 16 ПДК) составлял 0.7 %. Доля выноса элемента кормовыми бобами из кварцевого песка, загрязненного свинцом (400 мг/кг), была равна 2.4 %.

Поглощение и накопление ртути растениями не влияет на валовое содержание ее в почве (см. рис. 16), за исключением пелюшки. Через 40 дней после появления ее всходов при дозах 10 и 50 ПДК

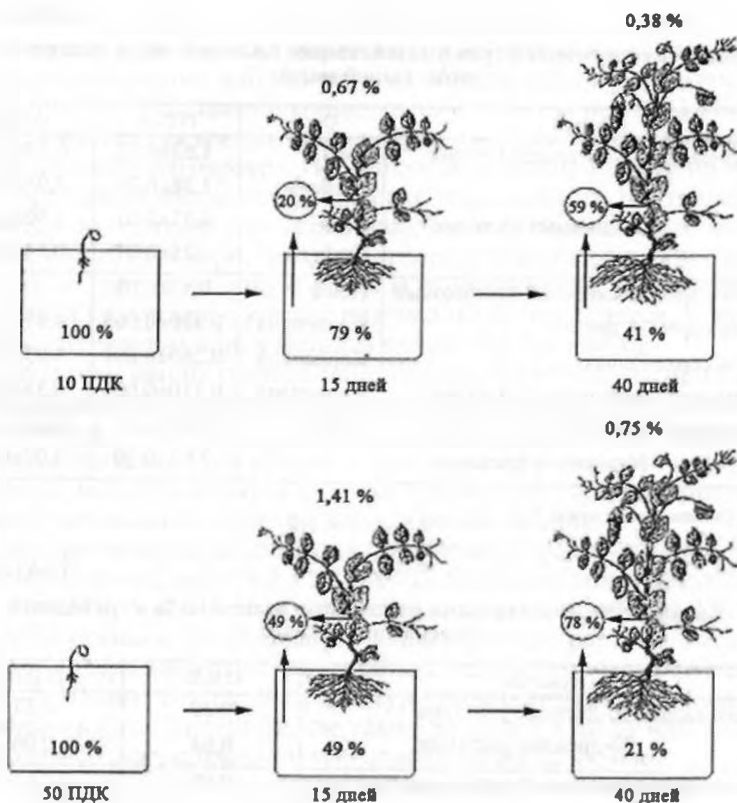


Рис. 17. Динамика содержания ртути (II) в системе почва – растениис, % к исходному содержанию ртути в почве (по: Скугорева, Головки, 2007)

уменьшение содержания ртути без учета накопления растениями составило 59 % и 77 % от исходного количества ртути в почве (рис. 17). Вероятно, основной вклад в процесс уменьшения ртути в почве вносят ее трансформация в летучие формы растениями и микроорганизмами почвы. Р.О. Бутовский (2005) отмечает, что при применении растворимых солей ртути некоторая часть ртути может испаряться, снижая содержание элемента в почве до 45 % за неделю опыта. В литературе есть данные по трансформации ртути в растениях. D.D. Gay с сотрудниками (1978) показано, что растения могут выделять ртуть в воздух в виде летучего соединения – диметилртути. При загрязнении почв и воздуха ртутью растения накапливают

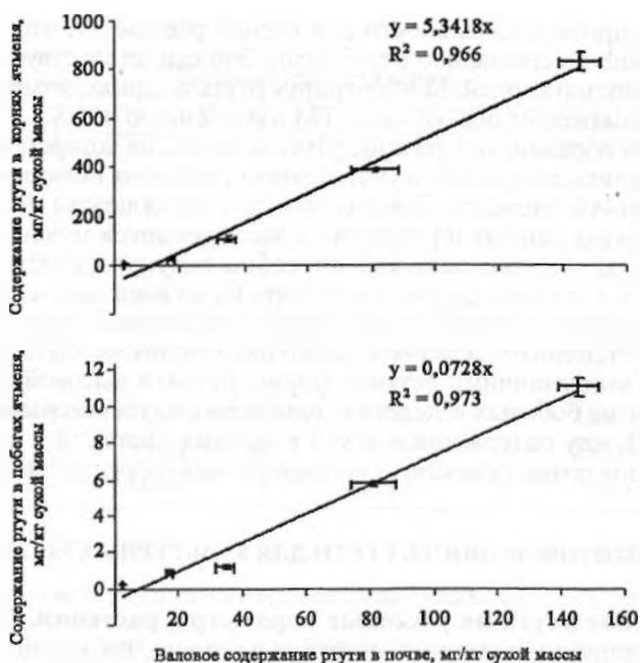


Рис. 18. Зависимость между содержанием ртути в 25-дневных растениях ячменя и в почве

ее через корни и листья и выделяют обратно в воздух со скоростью до 250 мг/кг сырой массы за 1 ч (Siegel, Siegel, 1978).

В наших опытах с овощными культурами концентрация ртути в почве мало изменялась с течением времени (см. табл. 5). По-видимому, способность к трансформации ртути обусловлена биологическими особенностями культур. D.D Gay (1976) с помощью газофлюидной хроматографии выявлено образование метилртути в листьях гороха, опрыснутого раствором нитрата ртути.

Между валовым содержанием ртути в растениях и в почве существует положительная корреляционная связь. Высокие значения коэффициента корреляции ($r = 0.74-0.95$) выявлены нами у кресс-салата для корней, у редиса — для листьев и корнеплодов. Наибольшие значения коэффициента корреляции определены для растений пелюшки (0.99) и ячменя (0.98). Регрессия концентрации ртути в побегах и корнях ячменя на валовое содержание данного элемента хорошо описывается уравнением линейной зависимости (рис. 18). Коэф-

коэффициент пропорциональности для корней равен 5.34, что на 2 порядка выше по сравнению с побегами. Это свидетельствует о барьерной функции корней. Концентрируя ртуть в корнях, ячмень существенно сокращает поступление ТМ в надземную часть.

Таким образом, содержание ртути в почве, на которой выращивали пелюшку, со временем уменьшалось; растения пелюшки содержали данного элемента больше, чем другие культуры. На основе литературных данных и результатов экспериментов можно предположить, что растения пелюшки способны аккумулировать, переводить ртуть в летучие формы и выделять их во внешнюю среду. Возможно, процесс трансформации ртути для пелюшки характерен в большей степени из-за значительного накопления массы наземных органов, выделяющими летучие формы ртути, и высокой скорости метаболизма бобовых вследствие симбиоза с клубеньковыми бактериями. Между содержанием ртути в органах растений и степенью загрязнения почвы существует положительная корреляционная связь.

3.3. ФИТОТОКСИЧНОСТЬ РТУТИ ДЛЯ КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЙ

Влияние ртути на ростовые параметры растений. Рост служит хорошим индикатором состояния растений, так как интегрирует воздействие стресс-фактора на все процессы и функции растительного организма. При культивировании на водных растворах семян, а затем и проросток, непосредственно контактируют с растворенными в воде веществами, частицы которых равномерно распределены между молекулами растворителя. Нитрат ртути (II) – растворимое вещество, в водных растворах существует в виде гидратированных нитрат-ионов и ионов ртути (II).

Изучали влияние нитрата ртути (II) с концентрацией Hg^{2+} 50, 100, 500 и 1000 мкМ на прорастание семян и рост проростков ячменя сорта Новичок и пелюшки сорта Надежда при температуре 25 °С. Оценивали эффект ионов ртути на лабораторную всхожесть, энергию и скорость прорастания семян. В диапазоне концентраций от 50 до 1000 мкМ ионы ртути (II) не оказывали существенного влияния на эти показатели (табл. 10). Полученные данные согласуются с имеющимися в литературе. Результаты опытов И.В. Серегина и А.Д. Кожевниковой (2005) показали, что Cd, Pb, Ni и Sr в концентрации 10 мМ не оказывают влияние на наклевывание зерновок кукурузы. При помощи гистохимических методов авторами установлено, что семенная кожура большинства видов растений имеют низкую проницаемость для ТМ.

Таблица 10

Посевные качества семян

Вариант	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %	Средняя скорость прорастания, сут
<i>Ячмень</i>			
Контроль	83±3	81±2	1.10±0.03
50 мкМ	85±3	85±3	1.15±0.05
100 мкМ	82±2	82±2	1.08±0.03
<i>Пелюшка</i>			
Контроль	99±1	99±1	2.58±0.09
50 мкМ	98±2	98±2	2.50±0.06
100 мкМ	98±3	98±3	2.58±0.16
500 мкМ	100±1	100±1	2.63±0.18
1000 мкМ	100±1	100±1	2.08±0.05

Таблица 11

Действие ртути на показатели роста растений, % к контролю

Вариант	Длина		Сырая масса		Сухая масса	
	Побег	Корень	Побег	Корень	Побег	Корень
<i>Ячмень</i>						
50 мкМ	97±7	80±10***	104±5	105±9	103±9	106±5
100 мкМ	100±11	57±8***	98±6	103±2	105±7	81±5*
<i>Пелюшка</i>						
50 мкМ	91±13*	70±8***	99±2	95±6	93±6	87±5***
100 мкМ	88±11**	73±6***	102±11	91±3*	93±9	83±4***
500 мкМ	45±4***	48±4***	64±6**	55±1***	57±5***	57±5***
1000 мкМ	15±2***	30±3***	21±1***	34±2***	22±2***	29±2***

В фазе проростка растительный организм весьма чувствителен к воздействию неблагоприятных факторов. В дозе 50 мкМ Hg^{2+} не вызывали нарушений роста 4-дневных проростков ячменя, за исключением длины корня (табл. 11). У проростков пелюшки при этой дозе наблюдалось ингибирование роста корня — длина и сухая биомасса корня были на 20–30 % меньше по сравнению с контролем. Более сильное торможение ростовых процессов у проростков пелюшки происходило под действием ртути в концентрациях 500 и 1000 мкМ, что

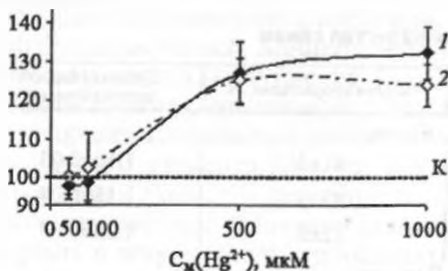


Рис. 19. Масса семядолей 4-дневных проростков пелюшки при разных концентрациях ионов Hg^{2+} (C_x), % к контролю. 1 — сырая масса; 2 — сухая масса; К — контроль

меньше по сравнению с контролем в 2–3 раза. Ионы Hg^{2+} ингибировали рост побегов пелюшки. Так, при дозе 1000 мкМ длина и биомасса побега были в 4–6 раз ниже по сравнению с контролем.

При действии высоких доз ртути ингибирование роста проростков приводит к снижению потребления ими запасных питательных веществ семени (рис. 19). При дозах 500 и 1000 мкМ масса семядолей пелюшки была на 20–30 % выше, чем в контроле, что обусловлено меньшим расходом питательных веществ на рост. Низкие концентрации ртути (II) не оказывали существенного влияния на изменение массы семядолей.

Для детального изучения механизмов влияния ртути проведены опыты с гидропонной культурой. В качестве объекта были выбраны растения ячменя сорта Новичок. Растения выращивали в климатической камере ВКШ–0.6 (Россия). В камере поддерживались следующие условия: фотопериод (день/ночь) — 16/8 ч, интенсивность фотосинтетически активной радиации $200 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, относительная влажность воздуха 60–70 %, температура (день/ночь) 21/15 °С. Семена проращивали в чашках Пстри в течение 4 сут в термостате при температуре 25 °С. У части проростков (вариант «без семени») на 5-й день отделяли семя и переносили в климатическую камеру на питательный раствор Кнопа. На десятый день растения пересаживали на питательный раствор Ингестада (Ingestad, 1971). Питательный раствор постоянно аэрировали, pH поддерживали в интервале 5.8–6.8. Добавку нитрата ртути (II) проводили однократно на 19-й день так, чтобы концентрация Hg^{2+} была 25, 50 и 100 мкМ.

Установлено, что у 22-дневных растений ячменя ртуть вызывает перестройку метаболизма, ингибирование энергоемких анаболических процессов, что приводит к торможению роста. Под действием токсиканта длина 3–4-го листа опытных растений снижалась в среднем на 50 %, высота побега — на 20–25 % по сравнению с контролем (табл. 12). Ионы ртути ингибировали активность апикальных мери-

эквивалентно 50 и 100 ПДК ртути для почвы. Длина и биомасса корней опытных растений пелюшки была

Таблица 12

Ростовые параметры растений ячменя через трое суток после добавки нитрата ртути (II)

Доза	Длина, % к контролю		
	Корень	3–4-й лист	Побег
<i>Вариант «с семенем»</i>			
25 мкМ	97±14	49±7***	80±5***
50 мкМ	91±9*	46±5***	80±7***
<i>Вариант «без семени»</i>			
25 мкМ	84±8***	48±7***	78±6***
50 мкМ	73±4***	48±4***	75±4***
100 мкМ	66±4***	43±3***	75±5***

Таблица 13

Накопление биомассы растениями ячменя через трое суток после добавки нитрата ртути (II), % к контролю

Доза	Масса побега		Масса корня	
	Сырая	Сухая	Сырая	Сухая
<i>Вариант «с семенем»</i>				
25 мкМ	81±12***	105±17	62±12***	92±16
50 мкМ	86±7***	88±6***	72±16***	75±14***
<i>Вариант «без семени»</i>				
25 мкМ	67±7***	93±7*	77±11***	86±10***
50 мкМ	66±7***	89±10*	71±8***	82±11***
100 мкМ	54±5***	65±4***	70±7***	77±14***

стем, что приводило к остановке роста новых листьев. У контрольных растений варианта «без семени» длина 4-го листа была равна 10.8 см; а у опытных растений после добавки $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в раствор этот лист не образовывался, а рост 3-го листа тормозился.

Длина корня у растений уменьшалась с увеличением концентрации $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и ослаблением физиологического статуса растений. Так, при 50 и 100 мкМ у растений «без семени» (семя удаляли на 5-й день после прорастания) длина корня была на 27 и 35 % меньше, чем в контроле.

Под влиянием ртути (II) снижалось накопление биомассы: сырая масса корней и побегов опытных растений ячменя была меньше на 20–30 % по сравнению с контролем (табл. 13). Изменения в накопле-

нии сухой биомассы опытными растениями были менее существенны. Так, при дозе 100 мкМ в варианте «без семени» накопление сухой биомассы побегами было на 35 % ниже, чем в контроле.

В полевых экспериментах с овощными культурами поглощенная ртуть приводила к ингибированию роста растений (Скугорева и др., 2006). У пелюшки, салата и кресс-салата под действием ионов ртути происходило торможение роста корня (табл. 14). При дозе ртути 25 ПДК сырая биомасса корней 15-дневных растений пелюшки и кресс-салата была в 1.5–4.5 раза меньше, чем в контроле. У 40-дневных растений пелюшки в присутствии ртути в среде выращивания усиливалось накопление надземной биомассы на 25–65 % по сравнению с контролем.

Наиболее восприимчив к действию ртути был салат сорта Московский парниковый. Полевая всхожесть семян этой культуры при дозе 25 ПДК снижалась до 10 %. При 10 ПДК происходило ингибирование роста корня: его длина снижалась в 1.5 раза, накопление сырой и сухой биомассы – соответственно в 3.5 и 2 раза. У опытных растений отмечено снижение сырой и сухой биомассы побега в 2 и 4 раза, соответственно.

Из исследованных сортов редиса более чувствительными к действию ртути оказались растения сорта Софит. При внесении в почву 10 ПДК ртути снижение длины и биомассы побега составило 30 и 60 %, при дозе 25 ПДК – 40 и 70 %. Длиннокорнеплодные сорта редиса – Французский завтрак и сорт 18 дней, оказались устойчивее к действию ионов ртути, чем круглокорнеплодный сорт Софит. У растений данных сортов в присутствии ртути в среде выращивания отмечено увеличение роста побега на 10–35 % по сравнению с контролем. У растений редиса, за исключением сорта Софит, испытанные концентрации ртути не оказывали влияния на накопление биомассы корнеплодов (табл. 15).

Наиболее устойчивым к ионам ртути был рост вегетативных органов ячменя (табл. 16). Длина корней 25-дневных растений при 10–50 ПДК была на 10 % ниже, чем в контроле. У молодых растений отмечено увеличение длины и сырой биомассы побегов в среднем на 30 %. У зрелых 80-дневных растений в присутствии ртути в 1.5 раза повышалась сухая масса стеблей и листьев.

Усиление роста надземных органов у опытных растений (пелюшки, ячменя и длиннокорнеплодных сортов редиса) можно рассматривать как ответную реакцию на действие ртути. Эффект положительного влияния нитрат-ионов на растения при внесении в почву нитрата ртути исключать нельзя, однако не это оказывает действие, так как при добавлении в почву 25 ПДК ртути дополнительно посту-

Таблица 14

Влияние ртути на показатели роста растений

Варианты	Длина, см		Сырая масса, г/растение		Сухая масса, г/растение	
	Корень	Побег	Корень	Побег	Корень	Побег
<i>15-дневные растения пелюшки</i>						
Контроль	13.4±1.0	30.6±2.8	0.50±0.04	3.08±0.91	0.049±0.009	0.40±0.14
10 ПДК	11.0±1.1***	33.6±3.0***	0.37±0.05***	2.86±0.47	0.047±0.009	0.34±0.06*
50 ПДК	10.5±0.9***	31.9±4.5	0.33±0.04***	3.37±0.70	0.038±0.004***	0.44±0.13
<i>40-дневные растения пелюшки</i>						
Контроль	14.4±1.2	84.5±5.8	0.54±0.12	13.4±3.0	0.087±0.024	2.24±0.53
10 ПДК	14.8±1.2	80.8±8.7	0.60±0.13	16.8±3.7***	0.121±0.020***	3.69±0.74***
50 ПДК	11±0.9***	86.2±5.8	0.63±0.19*	18.1±4.1***	0.091±0.036	3.25±0.81***
<i>20-дневные растения кресс-салата</i>						
Контроль	9.10±0.8	30.1±1.2	0.24±0.02	2.27±0.50	0.039±0.004	0.34±0.07
15 ПДК	7.8±0.4***	27.0±0.9***	0.18±0.02***	2.31±0.44	0.028±0.003***	0.24±0.03***
30 ПДК	7.4±0.5***	26.1±1.0***	0.16±0.02***	2.33±0.40	0.024±0.002***	0.23±0.04***
<i>30-дневные растения кресс-салата</i>						
Контроль	8.2±0.9	18.5±1.4	0.53±0.08	2.23±0.30	0.066±0.011	0.22±0.03
10 ПДК	7.5±0.9**	18.1±1.1	0.19±0.03***	2.05±0.22*	0.028±0.004***	0.22±0.02
25 ПДК	7.2±1.1***	15.6±0.9***	0.11±0.01***	1.89±0.20***	0.018±0.002***	0.18±0.02***
<i>50-дневные растения салата сорта Московский парниковый</i>						
Контроль	6.6±0.7	16.2±1.3	1.01±0.18	8.09±1.26	0.060±0.011	0.85±0.13
10 ПДК	4.4±0.7***	15.7±2.2	0.29±0.08***	3.70±0.83***	0.032±0.008***	0.21±0.06***

Окончание табл. 14

Варианты	Длина, см		Сырая масса, г/растение		Сухая масса, г/растение	
	Корень	Побег	Корень	Побег	Корень	Побег
<i>40-дневные растения редиса сорта Софит</i>						
Контроль	8.3±1.04	33.3±3.7	0.25±0.05	17.00±3.12	0.022±0.005	1.08±0.20
10 ПДК	6.8±0.6***	24.0±2.2***	0.24±0.05	7.05±1.16***	0.021±0.004	0.40±0.07***
25 ПДК	5.9±0.8***	20.0±2.3***	0.16±0.05***	5.64±1.17***	0.014±0.004***	0.29±0.06***
<i>40-дневные растения редиса сорта 18 дней</i>						
Контроль	8.1±0.9	23.5±3.1	0.37±0.08	7.91±1.48	0.045±0.012	0.56±0.14
10 ПДК	5.6±0.9***	23.2±3.9	0.34±0.06	8.16±2.83***	0.034±0.007***	0.74±0.19***
25 ПДК	6.2±0.6***	30.0±3.1***	0.31±0.08**	10.75±2.48***	0.027±0.004***	0.72±0.14***
<i>40-дневные растения редиса сорта Французский завтрак</i>						
Контроль	7.4±0.7	18.0±2.1	Не определялась	4.59±0.45	0.013±0.003	0.27±0.04
15 ПДК	6.4±0.5***	19.0±1.3*		5.36±0.75***	0.011±0.002**	0.33±0.04***
30 ПДК	5.6±0.5***	19.6±1.8**		6.09±0.85***	0.011±0.002**	0.32±0.06***

Накопление биомассы корнеплодов редиса при внесении в почву нитрата ртути (II)

Сорт редиса	Варианты	Сырая масса, г/растение	Сухая масса, г/растение
Софит	Контроль	9.9±2.5	0.44±0.11
	10 ПДК	6.0±1.2***	0.24±0.07***
	25 ПДК	7.2±1.0***	0.29±0.04***
18 дней	Контроль	15±5	0.64±0.20
	10 ПДК	12±4	0.59±0.14
	25 ПДК	12±4	0.61±0.07
Французский завтрак	Контроль	8.9±1.5	0.45±0.09
	15 ПДК	9.5±1.6	0.44±0.07
	30 ПДК	9.4±1.4	0.42±0.09

пало всего 0.03 г $\text{NO}_3^-/\text{кг}$ почвы. Исходное содержание гидролизуемого азота составляло 0.2 г/кг почвы или 0.9 г $\text{NO}_3^-/\text{кг}$. Кроме того, в почву перед опытом вносили азотные удобрения в дозе 0.1 г $\text{NO}_3^-/\text{кг}$ почвы. Следовательно, содержание нитрат-ионов в почве было в 33 раза больше, чем было внесено с нитратом ртути. Необходимо также отметить, что увеличение роста надземной массы характерно лишь для некоторых культур и не свойственно другим, изученным нами.

Ионы ртути оказывали ингибирующее действие на формирование репродуктивных органов ячменя (табл. 17). При дозах 25 и 50 ПДК у растений уменьшалась биомасса и число колосьев в 1.5–2.5 раза по сравнению с контролем. Уменьшение биомассы происходило не только из-за уменьшения числа колосьев, но и за счет снижения во всех вариантах средней массы колоса на 20–25 %. При действии 50 ПДК ртути число зерен в колосе уменьшалось на 15 %. Достоверные изменения массы зерен в колосе нами не выявлены.

Таким образом, вегетативный рост преобладал над репродуктивным. Репродуктивные органы опытных растений дольше сохраняли зеленую окраску. Исследования А.Ф. Титова с сотрудниками (2003) выявили, что при выращивании ячменя на песке с дозой свинца (II) 400 мг/кг (12.5 ПДК) происходила задержка прохождения фаз развития растений.

Таким образом, доза ртути 10 ПДК и выше оказывала токсический эффект у большинства культурных растений, что проявилось в

Таблица 16

Ростовые показатели растений ячменя при действии ртути

Параметр	Орган	Контроль	5 ПДК	10 ПДК	25 ПДК	50 ПДК
<i>25-дневные растения</i>						
Длина, см	Корень	10.8±0.9	10.6±1.1	9.6±0.8***	9.8±1.1***	9.7±1.2***
	Побег	45.8±3.1	49.1±2.5***	48.9±2.3***	52.4±2.1***	59.1±4.2***
Сырая масса, г/растение	Корень	0.45±0.08	0.41±0.06*	0.40±0.08	0.42±0.09	0.41±0.09
	Побег	8.4±0.6	9.6±1.2***	10.1±1.4***	12.6±1.8***	12.3±1.7***
Сухая масса, г/растение	Корень	0.042±0.007	0.043±0.008	0.038±0.008*	0.045±0.011	0.038±0.008*
	Побег	0.8±0.12	0.76±0.15	0.82±0.16	1.11±0.21	0.87±0.16
<i>80-дневные растения</i>						
Длина, см	Корень	13.2±1.4	12.7±1.0	Не определяли	12.4±0.9	11.5±0.9***
	Побег	78.3±2.8	75.9±3.6		76.8±3.4	68.9±4.2***
Сырая масса, г/растение	Корень	0.72±0.06	0.74±0.09		0.72±0.13	0.71±0.11
	Стебель	15.5±1.8	24.8±2.0***		25.6±3.0***	19.1±3.1**
	Листья	3.65±0.41	4.16±0.66*		5.21±1.05***	3.44±0.70
Сухая масса, г/растение	Корень	0.13±0.02	0.14±0.02		0.14±0.03	0.13±0.02
	Стебель	4.55±0.62	7.24±0.91***		6.85±0.88***	3.58±0.81**
	Листья	0.77±0.08	1.32±0.16***		1.28±0.17***	0.65±0.16*

Таблица 17

Влияние ртути на формирование колоса у растений ячменя

Вариант	Число колосьев, шт/растение	Масса колосьев, г/растение		Сырая масса колоса, г/шт	Число зерен в колосе
		Сырая	Сухая		
Контроль	6.94±0.94	11.3±1.2	4.93±0.53	1.72±0.11	21.2±1.2
5 ПДК	6.77±1.09	10.4±1.7	4.44±0.73*	1.62±0.10*	21.6±1.4
25 ПДК	3.88±0.81***	7.3±1.0***	3.26±0.44***	1.43±0.08***	22.4±1.5
50 ПДК	3.35±0.72***	5.2±1.0***	2.09±0.47***	1.32±0.11***	18.0±0.9***

ингибировании их роста. По литературным данным (Химия ..., 1985), дозу ртути (при внесении в виде раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) выше 20 мг/кг (≈ 10 ПДК) можно считать токсичной для ячменя на дерново-подзолистой почве. Согласно данным А.В. Ковды с сотрудниками (1979) содержание в питательном растворе ртути 500 мкг/л (2.5 мкМ) приводило к уменьшению не только общей биомассы растений овса, но и массы репродуктивных органов в 2 раза и более.

В экспериментах по влиянию ртути на растения в условиях почвенного питания процессы роста и метаболизма подземной части ингибировались сильнее, чем надземной. Наряду со снижением роста главного корня у опытных растений уменьшалось количество боковых корней, корневая система имела более компактный вид (рис. 20). По литературным данным, процесс заложения боковых корней очень устойчив к действию большинства ТМ, что может быть обусловлено как барьерной ролью эндодермы, так и структурными особенностями клеток центрального цилиндра. В.Б. Ивановым с сотрудниками (2003) показано, что при концентрации хлорида ртути (II) 0.1 г/л (≈ 370 мкМ Hg^{2+}) время развития боковых корней у двухдневных проростков кукурузы не менялось, а длина зоны боковых корней уменьшалась на 66 %. В экспериментах с культурой овса В.А. Ковда с сотрудниками (1979) установили, что ртуть в дозах 25–500 мкг/л (≈ 2.5 мкМ) вызывает у растений морфологические изменения корней. Корни растений были укорочены и утолщены по всей длине, полностью отсутствовали боковые корни и корневые волоски. У ячменя мы наблюдали сходные эффекты.

Чтобы сопоставить данные по действию ртути на ростовые параметры растений ячменя (22–25-дневных) при выращивании на разных средах (питательный раствор и почва), мы перевели 100 мкМ Hg^{2+} в ПДК ртути в почве (≈ 10 ПДК). При сравнении выявили, что на почвенной культуре симптомы токсичности ртути у растений не проявились, а при выращивании на гидропонике эффект был ярко выражен уже через 3 сут после добавки нитрата ртути в питательный раствор. При внесении в почву ТМ некоторая их часть адсорбируется почвенными минералами (гидроксидом железа, глинистыми минералами), связывается с органическим веществом почвы, переходит в труднодоступные для растений формы (Химия ..., 1985). Эти процессы определяют величину буферной способности почвы, которая наряду с процессами детоксикации растений снижает токсические эффекты ТМ.

Уровень окислительного стресса у растений под действием ртути. Согласно современным представлениям, большинство токсикантов вызывает в растениях окислительный стресс. Уровень его

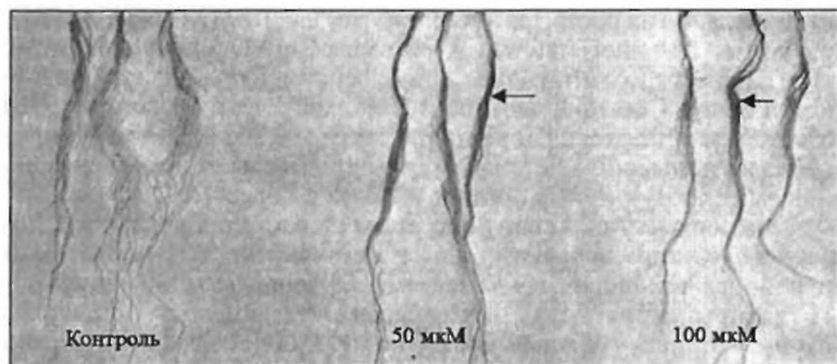


Рис. 20. Внешний вид корней ячменя на 3-и сут после добавки нитрата ртути (II).
Стрелками показано потемнение корней

мы оценивали по активности одного из антиоксидантных ферментов – пероксидазы и по интенсивности ПОЛ в тканях растений. Активность пероксидазы растений оценивали йодометрическим методом, по методике, разработанной Д.М. Михлиным и З.С. Броневицкой (Вальтер и др., 1957). Интенсивность ПОЛ анализировали по цветной реакции тиобарбитуровой кислоты с малоновым диальдегидом (МДА), образующимся в процессе ПОЛ (Лукаткин, 2002).

В тканях подземной части всех исследованных овощных культур под влиянием высоких доз ртути происходило увеличение активности пероксидазы (табл. 18). Корни кресс-салата превосходили по активности данного фермента другие растения в 2–6 раз. При 10 ПДК активность пероксидазы увеличивалась в 1.7 раза по сравнению с контролем, а при 25 ПДК – не отличалась от контроля. Изменение активности пероксидазы в корнях растений кресс-салата носило двухфазный характер. С увеличением дозы токсиканта возрастал уровень окислительного стресса, что приводило к ингибированию данного фермента. Наиболее вероятной причиной снижения активности пероксидазы – белка цитоплазмы, может быть его разрушение в условиях стресса.

У растений редиса при высокой дозе ртути происходило усиление активности фермента и в корнях, и в листьях. Так, активность пероксидазы в листьях редиса сорта 18 дней была в 2 раза выше, чем в контроле. Вероятно, различия в изменении активности фермента у исследуемых культур обусловлены видовыми особенностями растений. Можно полагать, что активация пероксидазы является ответ-

Влияние ртути на активность пероксидазы, мл 0.01 н I₂/г сырой массы

Культура	Подземная часть		
	Контроль	10 ПДК	25 ПДК
Кресс-салат (20-дневные растения) ¹	18.3±0.5	33.8±0.6***	19.4±0.9
Салат сорта Московский парниковый	5.6±0.5	7.5±0.1*	—
Редис сорта 18 дней	7.7±0.1	7.2±0.3	16.2±0.4***
Редис сорта Французский завтрак ¹	3.4±0.2	4.3±0.2*	6.0±0.4**
Культура	Листья		
	Контроль	10 ПДК	25 ПДК
Кресс-салат (20-дневные растения) ¹	6.6±0.4	6.8±0.4	7.1±0.4
Салат сорта Московский парниковый	4.2±0.4	5.5±0.5	—
Редис сорта 18 дней	8.6±0.3	8.3±0.1	16.4±0.6**
Редис сорта Французский завтрак ¹	6.3±0.5	6.4±0.6	8.89±0.5*

¹ См. примечание к табл. 5.

ной реакцией на окислительный стресс. С одной стороны, увеличение пероксидазной активности в тканях растений в условиях стресса является защитной реакцией, препятствующей ПОЛ мембран, с другой, может служить биохимическим тестом устойчивости растений к стресс-фактору (Савич, 1989). Сходные данные получены А.С. Khan и N.Y. Chaudhry (2006) для тыквенных культур. При экспозиции 2-недельных проростков гороха в течение 2 ч на 0.01 мМ растворе Cd(NO₃)₂ активность фермента возрастала на 24 % (Балахина и др., 2005).

Под действием ртути мы наблюдали изменение окраски корневой системы растений от белой до бурой. Сходные эффекты ранее были отмечены Т. Naga и Y. Sonoda, которые описали потемнение корневой растений капусты при концентрации ртути в питательном растворе 10 мг/л (цит. по: Минеев и др., 1983). Причины изменения окраски корней до конца не ясны. По нашему мнению, одной из причин может быть осаждение из питательного раствора и почвы на поверхности корня нерастворимых веществ, в том числе соединений ртути. Другая возможная причина – усиление под действием ртути содержания хинонов – окисленных фенолов, имеющих темно-коричневую окраску. Повышение содержания хинонов в растительных тканях под действием стресс-факторов вызвано нарушениями в мембранах (Школьник, Смирнов, 1983). Доказательством увеличения образования хинонов является повышение активности полифе-

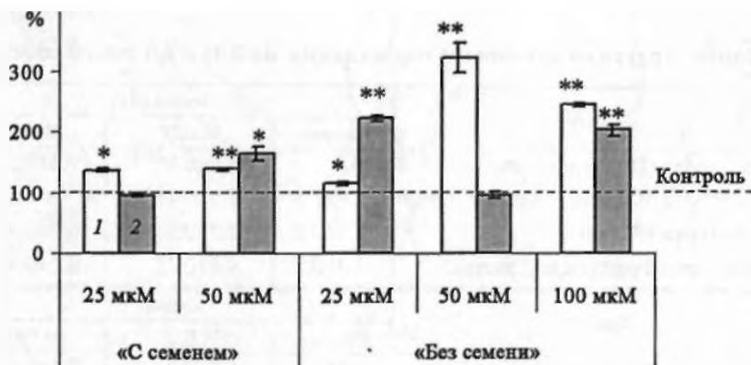


Рис. 21. Содержание малонового диальдегида в растениях ячменя через 3 сут после внесения нитрата ртути (II), % к контролю:

1 – листья, 2 – корни

нолоксидаз. Ю.С. Смирнов (1978) показал, что высокие концентрации никеля и хрома значительно повышают активность полифенолоксидаз в листьях, корнях и гипокотиле подсолнечника. Накопление в растительной клетке фенольных соединений вызывает в клетке повреждение структур и нарушение процессов, непосредственно причастных к росту и морфогенезу растений.

В ответ на действие токсиканта увеличивается активность первичных антиоксидантных ферментов, таких как пероксидаза. При высоких концентрациях поллютантов происходит образование большого количества АФК, которые вызывают перекисное окисление клеточных структур, в первую очередь – ненасыщенных жирных кислот мембран.

Под влиянием ртути в тканях растений происходило накопление МДА, конечного продукта ПОЛ. При выращивании растений на гидроронной культуре в большей мере возрастала концентрация МДА в листьях ячменя в варианте «без семени» при дозах 50 и 100 мкМ (рис. 21). Так, при дозе ртути 50 мкМ содержание МДА в листьях было в 3.2 раза больше, чем в контроле. Полученные нами данные согласуются с имеющимися в литературе. С. Ortega-Villasante с сотрудниками (2005) показано увеличение содержания МДА в тканях проростков люцерны при выращивании растений в течение 7 дней на растворе с дозой Hg 30 мкМ.

У варианта «без семени» при дозе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 25 мкМ интенсивность ПОЛ в корнях ячменя возрастала в 2.2 раза по сравнению с контролем (3.8 мкмоль/г сырой массы), а в листьях почти не изменя-

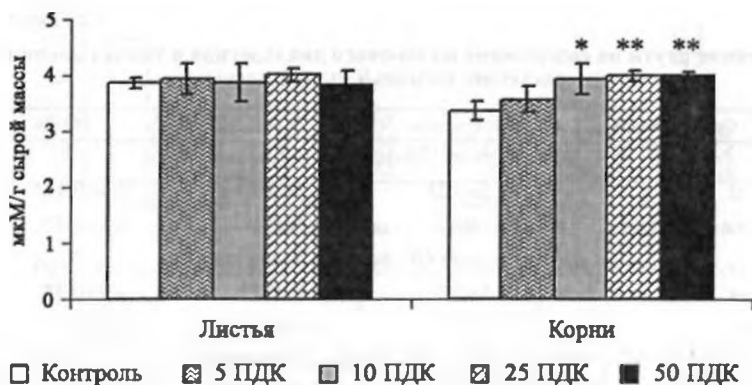


Рис. 22. Влияние ртути на содержание МДА в тканях 25-дневных растений ячменя, мкмоль/г сырой массы

лась. Содержание МДА при 50 мкМ в корнях было сопоставимо с контролем, а в листьях составляло 9.8 мкмоль/г сырой массы, что было в 3.2 раза выше, чем в контрольной группе. Ионы ртути (II) в концентрации 100 мкМ приводили к усилению активности ПОЛ как в корнях, так и в листьях в 2–2.4 раза. В варианте «с семенем» при дозах ртути 25 и 50 мкМ концентрация МДА в листьях была на 40 % выше, чем в контроле (4.7 мкмоль/г сырой массы). При дозе 50 мкМ в корнях опытных растений отмечено увеличение содержания МДА на 63 %. Таким образом, в тканях растений «без семени» при действии ртути интенсивность ПОЛ была выше, чем в варианте «с семенем».

Нами установлено, что внесение ртути в почву приводило к усилению ПОЛ в корнях растений. Так, при дозе ртути 25 ПДК концентрация малонового диальдегида (МДА) в корнях редиса сортов Софит и 18 дней, салата и кресс-салата была в 1.2–1.8 раза выше, чем в контроле. В корнях 25-дневных растений ячменя при действии 25 и 50 ПДК ртути содержание МДА повышалось на 20 % по сравнению с контролем (рис. 22). В корнеплодах и листьях растений, за исключением салата и редиса сорта Софит (при 25 ПДК), достоверные изменения в интенсивности ПОЛ не выявлены (табл. 19).

Высокая интенсивность ПОЛ у растений, выращенных на загрязненном ртутью субстрате, свидетельствует об индукции металлом окислительного стресса, что может привести к нарушению целостности мембраны и повреждению клеток. Наибольшая сила стресса была характерна для растений на гидропонике по сравнению с

Таблица 19

Влияние ртути на содержание малонового диальдегида в тканях овощных растений, мкмоль/г сырой массы

Орган растения	Контроль	10 ПДК	25 ПДК
<i>Кресс-салат (20-дневные растения)¹</i>			
Корни	4.5±0.21	4.8±0.1	5.4±0.1**
Листья	6.2±0.2	6.6±0.1	6.9±0.2*
<i>Кресс-салат (30-дневные растения)</i>			
Корни	2.5±0.2	2.9±0.1*	3.7±0.2*
Листья	5.7±0.3	6.1±0.2	6.2±0.1
<i>Салат сорта Московский парниковый</i>			
Корни	5.0±0.2	8.8±0.2***	—
Листья	7.0±0.5	8.7±0.1**	—
<i>Редис сорта Софит</i>			
Корни	6.0±0.1	6.1±0.2	7.3±0.2***
Корнеплоды	4.4±0.2	4.4±0.1	5.2±0.1**
Листья	7.8±0.5	7.2±0.2	9.0±0.2*
<i>Редис сорта 18 дней</i>			
Корни	5.1±0.2	6.2±0.4**	6.3±0.1***
Корнеплоды	4.5±0.4	4.8±0.1	4.7±0.1
Листья	7.7±0.9	7.8±0.7	8.0±0.1
<i>Редис сорта Французский завтрак¹</i>			
Корни	4.6±0.2	5.5±0.1**	6.1±0.1***
Корнеплоды	4.0±0.1	3.9±0.1	4.0±0.1
Листья	7.2±0.1	7.3±0.1	7.5±0.1

¹ См. примечание к табл. 5.

почвенной культурой, что связано с поглощением ртути из водного раствора. По нашему мнению, большее содержание МДА в корнях опытных растений по сравнению с листьями может быть связано с высокой концентрацией в них ртути (см. табл. 6–7).

На рис. 23 представлены данные по содержанию МДА в листьях дикорастущих растений. В листьях хвоща лесного на участке 2, расположенном в 1 км от завода минеральных удобрений КЧХК, концентрация МДА была в 2.5 раза выше, чем на участках 3 и 4. На участке 3, расположенном в 45 км на северо-восток от КЧХК, у малины обыкновенной, копытня европейского и кислицы обыкновен-



Рис. 23. Содержание МДА в листьях растений, ммоль/г сырой массы.
2, 3, 4 – номера участков

ной количество МДА превосходило в 1.2–1.8 раза его содержание в листьях растений на других участках. На участке 4, находящимся в 23 км на юго-восток от КЧХК, растения проявляли низкую интенсивность ПОЛ в тканях листьев. Низкое содержание МДА в листьях растений на данном участке может быть связано с низким уровнем стресса под действием различных факторов окружающей среды, в том числе, невысокого, по сравнению с другими участками, содержания ТМ в почве (см. табл. 4). Возможной причиной является более низкий уровень метаболизма растений данного участка по сравнению с другими, что обусловлено совокупностью всех факторов, действующих на растения.

Влияние ртути на содержание белка и сульфгидрильных групп в белках растений. Одной из основных черт начальной стадии стресса является резкое усиление процессов катаболизма биополимеров и липидов, и активности ряда ферментов, как правило, гидролитических (Блехман, Шеламова, 1992). Процессы биодegradации макромолекул направлены на разрушение аномальных или уже отработавших свое нежизнеспособных соединений, а также на повышение концентрации мономерных субстратов для синтеза новых биополимеров, которые в большей степени соответствуют условиям стресса (Тарчевский, 1993).

Содержание белка в растительных тканях определяли спектрофотометрически по цветной реакции с медно-щелочным реактивом (Shakterle, Pollack, 1973). В выделенном белке определяли содержание SH-групп (Rice-Evans et al., 1991) по изменению оптической плотности раствора с 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислотой).

В тканях растений под действием ионов ртути (II) изменяется содержание белка. При концентрации 25 мкМ ртути количество растворимого белка в корнях ячменя в вариантах «с семенем» и «без семени» уменьшается на 20 и 40 %, соответственно (рис. 24, А). При

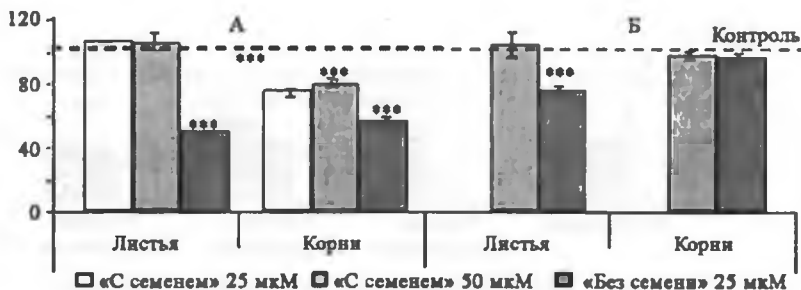


Рис. 24. Содержание растворимого (А) и мембранного (Б) белка в тканях растений ячменя через трое суток после добавки нитрата ртути (II), % к контролю

дозе 50 мкМ в корнях растений «с семенем» содержание растворимого белка составило 125 мг/г сухой массы, что на 15 % меньше по сравнению с контролем. В листьях растений варианта «без семени» при 25 мкМ концентрация белка была на 50 % меньше по сравнению с контролем – 294 мг/г сухой массы. В листьях растений «без семени» при дозе Hg^{2+} 25 мкМ количество мембранного белка уменьшалось на 25 % по сравнению с контролем (3.26 мг/г сухой массы) (рис. 24, Б). Уменьшение содержания белка в тканях растений связано с разрушением белковых молекул в результате увеличения активности гидролаз под действием стрессора.

Детоксикации ТМ в клетке способствует синтез таких соединений, как глутатион, фитохелатины и металлотионеины (Бурдин, Полякова, 1987; Prasad, 1999; Никандров 2000). Эти вещества содержат в своем составе свободные сульфгидрильные группы. Ионы ртути, обладая высоким сродством к данным функциональным группам, взаимодействуют с ними с образованием менее токсичных соединений. В ходе эксперимента обнаружено, что при действии Hg^{2+} на растения ячменя увеличивалось содержание SH-групп в белковой фракции. Наиболее сильно этот эффект проявился во фракции растворимого белка корней и листьев в варианте «без семени» при дозе ртути 25 мкМ (рис. 25, А). Увеличение концентрации SH-групп в белках корней и листьев составило 2.15 и 2.97 мг SH/г белка, что на 40 и 50 % больше, чем в контроле. В листьях варианта «с семенем» увеличение содержания SH-групп в молекулах растворимого белка при дозе 25 и 50 мкМ составило 25–35 %, а в молекулах мембранного белка при дозе 50 мкМ – 50 % от контроля (рис. 25, Б).

Увеличение содержания SH-групп в белковых молекулах обеспечивает детоксикацию растениями ионов ртути. Наши данные согласуются с результатами исследования Е.В. Гармаш с сотрудника-

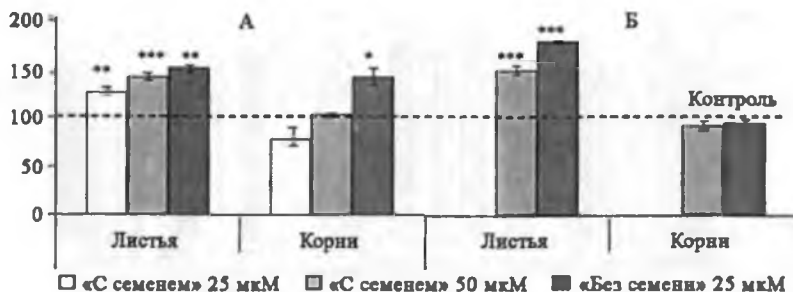


Рис. 25. Содержание SH-групп в молекулах растворимого (А) и мембранного (Б) белка растений ячменя, % к контролю

ми (2004), согласно которым через 10 дней после добавки в питательный раствор CdCl_2 количество SH-групп во фракции цитозольного белка в корнях ячменя возросло в 8 раз.

Влияние ртути на транспорт воды в растениях. Ионы ртути (II) являются ингибиторами транспорта воды. Как известно из литературы (Шапигузов, 2004), ионы ртути связываются со свободными сульфгидрильными группами остатков цистеина в аквапоринах – белках водных мембранных каналов, что стерически блокирует прохождение воды через канал. Существуют также свидетельства конформационных изменений в аквапоринах под действием ртути.

Нами установлено, что при выращивании на гидропонике растения ячменя в варианте «без семени» теряли тургор уже на третий день после добавки нитрата ртути (II) в дозе 100 мкМ, а через 4 сут этот эффект отмечали у растений, находящихся на растворе с дозой 50 мкМ (рис. 26). Т.И. Балахнина с сотрудниками (2005) в опытах с 2-недельными растениями гороха при концентрациях Cd^{2+} 0.1 мМ и 1 мМ наблюдали снижение тургора листьев, их скручивание и увядание через 40 и 20 мин, соответственно.



Рис. 26. Потеря тургора побегов ячменя на 4-е сут после добавки в питательный раствор нитрата ртути (II) в дозе 50 мкМ

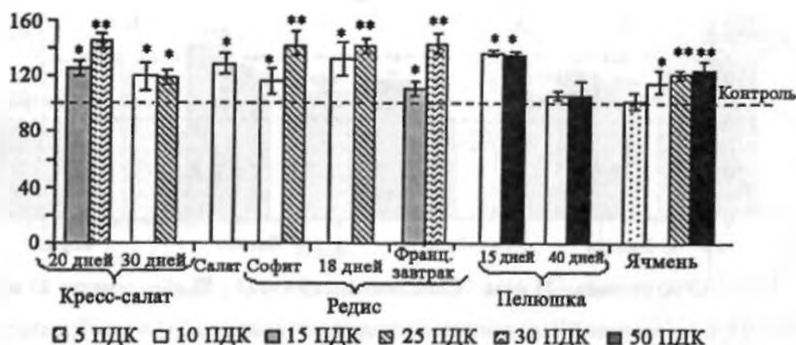


Рис. 27. Интенсивность дыхания подземных органов кормовых и овощных растений в присутствии ртути, % к контролю

Под действием ртути отмечали уменьшение в большей степени сырой массы растений, чем сухой (см. табл. 15, 16, 18), что является результатом нарушения водного режима растений.

Влияние ртути на дыхание растений. Наиболее чувствительным показателем реакции растений на действие ртути является дыхание — источник энергии для жизнедеятельности организмов. В результате дыхания образуются многочисленные метаболиты, служащие исходным материалом для биосинтезов. Дыхание зависит от многих факторов внешней среды. Стрессовые условия, подавляя общую метаболическую активность и рост, могут усиливать дыхание для целей репарации повреждения, синтеза специфических веществ, выполняющих защитные функции (Семихатова 1990; Головки, 1999).

Интенсивность дыхания растений измеряли с помощью ИК-газоанализатора "Infralite-4" или манометрическим методом по поглощению O_2 на аппарате Варбурга.

Под действием ртути происходит усиление интенсивности дыхания корней салата сорта Московский парниковый на 30 %, корней 20-дневных растений кресс-салата — на 50 % (рис. 27). Дыхательная способность корнеплодов с корнями у трех сортов редиса при 25 ПДК повышалась на 45 %. У молодых растений пелюшки интенсивность дыхания корней была на 35 % выше, чем в контроле. Дыхание корней 25-дневных растений ячменя усиливалось на 20 %. В большинстве случаев реакция дыхания корней усиливалась с повышением дозы ртути.

Внесение в почву нитрата ртути (II) повлияло и на скорость дыхания листьев растений. При высокой дозе ртути дыхание листьев пелюшки повышалось на 35–40 % (рис. 28). У листьев салата и редиса

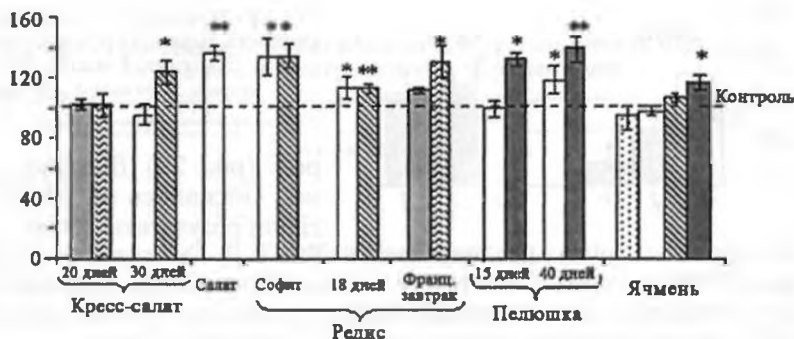


Рис. 28. Интенсивность дыхания листьев кормовых и овощных растений в присутствии ртути, % к контролю

сорта Софит уровень дыхания был выше на 15 % по сравнению с контролем. Слабее всего на загрязнение ртутью реагировали листья ячменя.

Таким образом, у всех исследованных нами культур интенсивность дыхания подземной части растений при высокой дозе ртути в почве была достоверно выше, чем в контроле. Наибольший эффект ртуть оказывала на дыхание растений салата. При 10 ПДК интенсивность дыхания корней и листьев салата сорта Московский парниковый была на 30–35 % выше, чем в контроле.

По нашему мнению, можно выделить несколько причин усиления дыхания растений. Во-первых, это увеличение энергетических затрат на поддержание и репарацию повреждений под действием стресс-фактора. Во-вторых, под действием невысоких концентраций ТМ возможно усиление активности ферментов, участвующих в процессе дыхания. Литературные данные (Mattioni et al., 1997) свидетельствуют об увеличении содержания некоторых ферментов цикла Кребса и их активности в тканях смолевки итальянской и сои при действии Cd, Pb и Ni. В-третьих, увеличение дыхания может свидетельствовать об активном синтезе кислот цикла Кребса (малат, цитрат, изоцитрат, сукцинат) – хелаторов ТМ (Rauser, 1999), обеспечивающих металлоторолерантность растений. Не исключена и активация дыхания за счет усиления так называемого альтернативного пути чувствительного к разного рода стрессам (Головко, 1999).

При выращивании растений ячменя на гидропонной культуре нами отмечено ингибирование дыхания. Эффект был ярче выражен в листьях, чем в корнях. При дозе нитрата ртути 50 и 100 мкМ в варианте «без семени» скорость выделения углекислого газа в листьях растений была соответственно в 2 и 5 раз меньше, чем в конт-

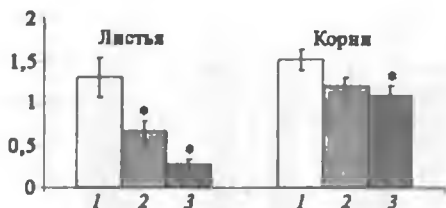


Рис. 29. Влияние ртути на интенсивность дыхания органов ячменя, $\text{мг CO}_2 (\text{г сухой массы} \cdot \text{ч})$:
1 – контроль; 2 – 50 мкМ; 3 – 100 мкМ

роле (рис. 29). Дыхание корней снижалось на 20–25 %.

Наши результаты согласуются с данными других исследователей. Так, Е.В. Гармаш с сотрудниками (2004) показали, что при экспозиции 20-дневных растений ячменя в течение 10 дней на питательном растворе с дозой 100 мкМ CdSO_4 интенсивность дыхания корней снижалась в 3 раза.

Подавление дыхательной активности ячменя под действием высоких доз ТМ свидетельствует о высокой силе стресса растений. Прямое ингибирование является следствием снижения активности ферментов, в частности ферментов цикла Кребса (Lösch, Köhl, 1999).

При инкубации растений «с семенем» на растворе с концентрацией Hg^{2+} 25 мкМ в течение суток изменения интенсивности дыхания еще не происходит, но при более продолжительном действии ртути скорость выделения CO_2 снижается (рис. 30). На 3-и сут скорость дыхания листьев и корней составляла 1480 мкл $\text{O}_2/\text{г сухой массы}$ в час, что было на 25 и 43 % меньше, чем в контроле. Уже через сутки после добавки ртути в дозе 50 мкМ происходило усиление дыхания листьев на 58 %, корней – на 25 %, а через 3 сут их дыхательная активность снижалась на 40 % по сравнению с контролем. Таким образом, изменение во времени дыхания растений «с семенем» при действии высокой концентрации нитрата ртути носило двухфазный характер: после добавки нитрата ртути сначала происходило усиление дыхания, а затем дыхательная активность снижалась.

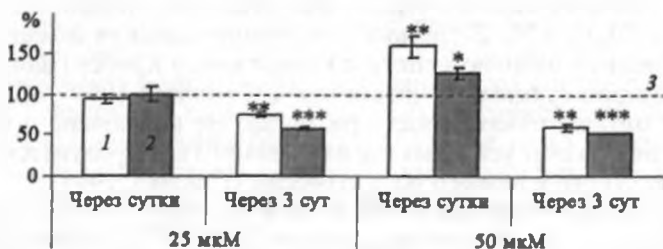


Рис. 30. Влияние ртути на интенсивность дыхания органов растений ячменя, % к контролю:

1 – листья; 2 – корни; 3 – контроль

Таблица 20

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях ячменя через 3 сут после добавки нитрата ртути, % к контролю

Доза	Хлорофилл а	Хлорофилл б	Каротиноиды
<i>Вариант «с семенем»</i>			
25 мкМ	96±6	98±2	93±6
50 мкМ	99±2	104±2	99±2
<i>Вариант «без семени»</i>			
25 мкМ	89±3**	89±4*	89±6*
50 мкМ	83±11**	82±4**	86±2**
100 мкМ	77±2***	81±1**	89±2**

В стрессовых условиях возможна активация дыхания за счет дыхания поддержания (Семихатова, 1995). Усиление дыхания поддержания означает увеличение снабжения клеток метаболитами и энергией, необходимыми для репарационных процессов. Подавление дыхания с увеличением времени воздействия ртути объясняется превышением силы стресс-фактора защитных возможностей растений и свидетельствует об угнетении метаболической активности растений.

Влияние ртути на содержание пигментов в растениях. Известно, что фотосинтетический аппарат растений отличается высокой чувствительностью к ТМ (Демидчик и др., 2001). Однако единого мнения относительно действия на него различных концентраций этих металлов пока не существует. Нами установлено, что наличие нитрата ртути в питательной среде приводило к изменениям в пигментном комплексе растений. Реакция пигментного фонда зависела от вида растений и дозы токсиканта.

Содержание фотосинтетических пигментов определяли в зрелых листьях спектрофотометрически на UV-1700 (Япония) в ацетоновой вытяжке при длинах волн 662, 644 (хлорофиллы) и 470 нм (каротиноиды). Определение концентрации антоцианов проводили спектрофотометрически при 510 нм (Муравьева и др., 1987).

По сравнению с овощными культурами пигментный аппарат растений пелюшки и ячменя в полевых опытах слабо реагировал на присутствие ртути в корнеобитаемом слое. В условиях гидропоники пигментный комплекс растений ячменя был более восприимчивым к действию ртути, особенно в варианте «без семени» (табл. 20). Через 3 сут после добавки $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ содержание хлорофиллов и каротиноидов в зависимости от дозы ртути снижалось на 10–20 %.

Наиболее чувствительным к действию ртути оказался пигментный комплекс редиса сорта 18 дней. У опытных растений выявлено уменьшение концентрации фотосинтетических пигментов: хлорофиллов – на 26 %, каротиноидов – на 37 %. Концентрация фотосинтетических пигментов снижалась также у растений салата, но в меньшей степени (табл. 21). В листьях растений редиса сорта Софит нами отмечено увеличение концентрации каротиноидов на 15–25 % по сравнению с контролем. Н.М. Казниной с соавторами (2005) показано, что при выращивании растений ячменя на песке с дозой ацетата свинца 800 мг/кг (≈ 25 ПДК; 2.5 мМ) до фазы 2 листьев содержание зеленых пигментов в листьях снижалось на 30–40 %, что может быть вызвано рядом причин. Наиболее вероятная причина – ингибирование ферментов, участвующих в синтезе хлорофилла. D.D.K. Prasad и A.R.K. Prasad (1987) показали, что при выращивании проростков проса на растворе с дозой ионов ртути 100 мМ происходит снижение активности дегидратазы 5-аминолевулиновой кислоты на 30 % по сравнению с контролем. Одной из причин может быть также снижение содержания ферментов синтеза пигментов. Нами показано, что в результате действия ртути происходит уменьшение содержания растворимого белка в тканях растений, что является результатом нарушения синтеза и белков-ферментов. Кроме того, под действием окислительного стресса происходит необратимая окислительная деструкция пигментов.

Наряду со снижением содержания фотосинтетических пигментов под действием ртути происходило изменение содержания нефотосинтетических пигментов, в частности антоцианов. В присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ содержание их в листьях ячменя увеличивалось во всех вариантах опыта на 60–70 % по сравнению с контролем – 0.043 % от сухой массы (рис. 31). В стеблях опытных растений концентрация антоциановых пигментов была сопоставима с контролем, за исключением варианта «без семени». При дозе 50 мкМ стебли растений данного варианта содержали 0.08 % антоцианов от сухой биомассы, что было на 78 % больше по сравнению с контролем. Накопление антоцианов в стеблях определялось и визуально по красно-фиолетовой окраске.

Увеличение содержания антоцианов у опытных растений мы связываем с усилением в условиях стресса активности гидролаз, расщепляющих белковые молекулы (Тарчевский, 1993). Известно, что ароматические соединения, в том числе антоцианы, образуются при гидролизе белка. Антоцианы, благодаря их антиоксидантным свойствам, способны нейтрализовать избыточные количества АФК, образующиеся в результате воздействия стресса (Close, Beadle, 2003),

Таблица 21

Влияние ртути на содержание фотосинтетических пигментов в листьях растений, мг/г сухой массы

Вариант	Хлорофилл а	Хлорофилл б	Каротиноиды
<i>20-дневные растения кресс-салата</i>			
Контроль	9.34±0.18	3.63±0.09	2.32±0.06
15 ПДК	8.84±0.39	3.40±0.06*	2.10±0.11*
30 ПДК	8.38±0.24**	3.23±0.07**	1.97±0.07**
<i>30-дневные растения кресс-салата</i>			
Контроль	6.45±0.11	2.17±0.05	1.94±0.08
10 ПДК	5.81±0.19**	2.32±0.02*	1.81±0.13
25 ПДК	5.75±0.04**	2.18±0.16	1.75±0.05*
<i>50-дневные растения салата сорта Московский парниковый</i>			
Контроль	8.43±0.16	4.66±0.17	1.95±0.10
10 ПДК	7.42±0.12**	3.94±0.11**	1.77±0.02*
<i>40-дневные растения редиса сорта Софит</i>			
Контроль	8.19±0.07	3.74±0.10	1.76±0.01
10 ПДК	8.09±0.06	3.40±0.10**	2.03±0.05***
25 ПДК	7.73±0.03**	3.24±0.17**	2.18±0.01**
<i>40-дневные растения редиса сорта 18 дней</i>			
Контроль	5.18±0.28	2.23±0.06	1.50±0.12
10 ПДК	3.85±0.08**	1.68±0.08**	0.97±0.03***
25 ПДК	3.87±0.12**	1.63±0.05***	0.96±0.02**
<i>40-дневные растения редиса сорта Французский завтрак</i>			
Контроль	6.86±0.14	2.82±0.11	1.61±0.04
15 ПДК	5.45±0.05***	2.31±0.06**	1.27±0.03***
30 ПДК	5.12±0.07***	2.24±0.07**	1.34±0.03**
<i>15-дневные растения пелюшки</i>			
Контроль	6.96±0.18	2.26±0.09	2.00±0.10
10 ПДК	6.62±0.29	2.05±0.15	1.91±0.16
50 ПДК	6.68±0.13	1.98±0.06	2.09±0.02
<i>40-дневные растения пелюшки</i>			
Контроль	5.31±0.13	1.39±0.08	1.66±0.04
10 ПДК	5.33±0.10	1.27±0.04	1.53±0.04
50 ПДК	4.72±0.06*	1.25±0.03	1.42±0.03*
<i>25-дневные растения ячменя</i>			
Контроль	10.15±0.32	3.53±0.05	2.77±0.07
5 ПДК	9.67±0.15	3.46±0.08	2.62±0.05
10 ПДК	10.64±0.55	3.31±0.21	3.00±0.21
25 ПДК	10.76±0.26	4.00±0.16*	2.79±0.09
50 ПДК	10.71±0.20	3.95±0.18*	2.87±0.10

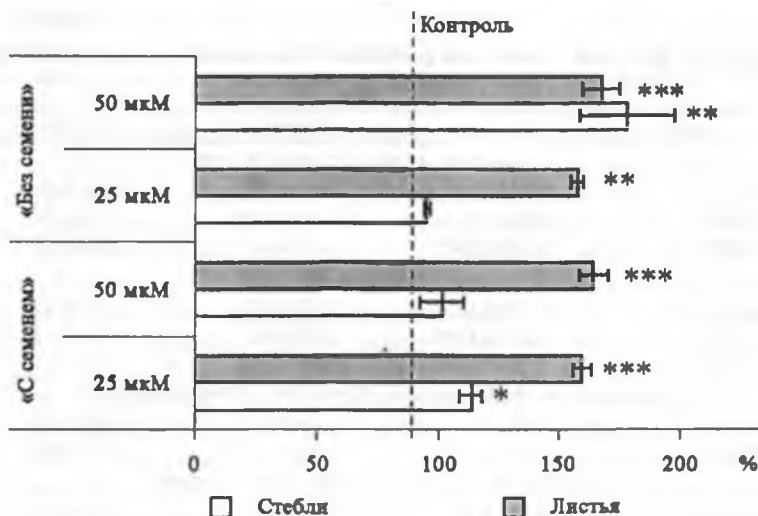


Рис. 31. Концентрация антоцианов в побегах ячменя через 3 сут после добавки нитрата ртути (II), % к контролю

поэтому повышенное образование антоцианов в растениях при токсическом действии ртути можно рассматривать и как адаптивную реакцию.

Нами проведено определение фотосинтетических пигментов в листьях дикорастущих растений Кировской области на участках с разным уровнем загрязнения ТМ. Для ели гибридной, малины обыкновенной, черемухи обыкновенной и кислицы обыкновенной исследованные участки можно расположить в ряд по увеличению в листьях концентрации хлорофиллов и каротиноидов: 4 – 3 – 2 (рис. 32). Ряд возрастания содержания пигментов для копытня европейского и хвоща лесного имеет иной вид: 3 – 4 – 2. На участке 2, расположенном вблизи завода минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината, листья растений накапливали наибольшие количества фотосинтетических пигментов. Так, концентрация хлорофиллов и каротиноидов в листьях малины обыкновенной на данном участке была выше, чем на участках 3 и 4, в 1.3–1.5 раза.

Участок 2, где листья растений имели самое высокое содержание хлорофиллов и каротиноидов, характеризуется средним уровнем загрязнения почвы. Известно, что концентрация фотосинтетических пигментов в растениях зависит от содержания азота в почве. Почва участка 2 отличалась наибольшим содержанием гидро-

Рис. 32. Содержание фотосинтетических пигментов в листьях дикорастущих растений, мг/г сухой массы.

2-4 – номера участков



лизуемого азота (0.24 %) по сравнению с участками 3 (0.21 %) и 4 (0.19 %). Поэтому вероятно, что повышенное содержание фотосинтетических пигментов связано с оптимальными концентрациями ТМ в почве, необходимых растениям для нормального протекания метаболических процессов (см. табл. 4). Не исключено действие на пигментный комплекс растений и других факторов, например условий светового режима в местообитаниях.

Подводя итоги анализа полученных нами результатов, можно заключить, что фитотоксичность ртути обусловлена ее способностью вызывать в клетках окислительный стресс. Это проявляется в нарушении роста и изменении функциональных показателей растений. Под влиянием ртути усиливаются перекисное окисление липидов, активность пероксидазы, дыхание, снижаются содержания цитоплазматических и мембранных белков, фотосинтетических пигментов, растения теряют тургор. Степень фитотоксичности зависит от дозы токсиканта, условий выращивания и функционального состояния растений, видо- и сортоспецифична. Эффект влияния ртути на растения зависит от дозы токсиканта и продолжительности его воздействия. В наших опытах при дозах ртути ≥ 10 ПДК в условиях почвенного питания и ≥ 25 мкМ в питательном растворе проявлялся токсический эффект на исследованные культуры. Наиболее восприимчив к действию ртути был салат сорта Московский парниковый.

ДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ НА РАСТЕНИЯ И ПОЧВУ

* * *

4.1. ЭФФЕКТЫ ГЛИФОСАТА НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ РАСТЕНИЙ

Пестициды на основе алкилфосфоновых кислот. Среди производных фосфоновых кислот имеются активные инсектициды, акарициды, нематоциды, фунгициды, бактерициды, регуляторы роста растений, антидоты гербицидов, многие из которых применяются в различных отраслях народного хозяйства. Алкилфосфонаты используются в качестве регуляторов роста растений, гербицидов и антидотов гербицидов. Различные этиленпродуценты на основе 2-хлор-этилфосфоновой, пропилфосфоновой и пропил(этил)фосфоновой кислот применяются как регуляторы роста (Ракитин, 1983; Крейцберг и др., 1984; Мельников, 1987). В качестве гербицидов наиболее широкое применение получили N-(фосфонометил)глицин (препарат глифосат) и различные его производные. Токсичность фосфонатов для млекопитающих выше, чем производных фосфорной кислоты, и зависит от радикала, связанного с фосфором (Мельников, 1987). Отличительной особенностью фосфорорганических пестицидов являются небольшие нормы расхода, разложение в течение одного периода вегетации с образованием менее ядовитых соединений в окружающей среде (Захаренко, Мельников, 1996).

Гербицид глифосат: свойства и механизм действия. Глифосат является неизбирательным гербицидом, действующим на весь растительный организм (Hassall, 1982; Захаренко, 1990). Препарат зарегистрирован в США в 1974 г. Действующим веществом является производное метилфосфоновой кислоты – N-(фосфонометил)глицин. Выпускается в виде нескольких препаративных форм: глифосат, глифосол, глисол, глифос, глюккор, глипер, глифоган, зеро, свип, сангли, раундап, ураган, фосулен, утал, форзат, глиалка (Справочник пестицидов..., 2002). Большинство гербицидов содержит изопропиламиновую соль глифосата (Химические средства..., 1986; Мартыненко и др., 1992). Помимо N-(фосфонометил)глицина, в состав компози-

ции входят поверхностно-активные вещества (ионные, неионные, амфотерные), а также сульфаты аммония, калия, натрия, мочевины, диспергирующие вещества, ингибиторы коррозии, загустители, синергисты. В составе содержащих глифосат продуктов были обнаружены также изобутан, метилпирролидон, изопропиламин, сорбиновая кислота (Сох, 1998).

Глифосат малотоксичен для животных: LD_{50} для крыс, кроликов и диких птиц составляет, соответственно, 4900, 3800 и 4600 мг/кг. ПДК в почве 0.5 мг/кг (Жемчужин, 1985). ПДК в воде водоемов — 0.02 мг/дм³ (Справочник пестицидов..., 2002).

Глифосат представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой разложения 220 °С; кристаллы являются цвиттер-ионами, молекулы соединены в кристаллической решетке водородными связями. Химически глифосат является трехосновной кислотой с константами диссоциации (при 25 °С) $pK_1 = 2.32 \pm 0.03$; $pK_2 = 5.86 \pm 0.03$ и $pK_3 = 10.86 \pm 0.03$. Растворимость в воде увеличивается от 1 до 8 % с повышением температуры от 25 до 100 °С; вещество растворимо в кислотах, щелочах, аминах и практически нерастворимо в большинстве органических растворителей. Глифосат способен вступать в реакции нитрозирования, этерификации, дегидратации, аминолитиза, N-ацилирования, N-фосфонометилирования, N-сульфонирования, N-алкилирования и образования хлорангидрида (Жемчужин, 1985).

Глифосат относится к представителям поколения гербицидов, обладающих высокой токсичностью для большого числа различных видов растений. Гербицид характеризуется системным действием, легко поглощается листьями и перемещается в корни, подавляя их жизнедеятельность на длительный срок. Глифосат обладает неизбирательным действием, одинаково хорошо угнетает как однодольные, так и двудольные сорные растения, с чем и связана определенная сложность его практического применения. Обработку вегетирующих сорняков осуществляют путем опрыскивания. Помимо борьбы с глубоко укореняющимися сорняками, глифосат применяют для предпосевной обработки полей, опрыскивания стерни с последующей обработкой почвы, улучшения пастбищ и борьбы с сорными видами в лесных насаждениях (Мельников и др., 1980; Угрюмов и др., 1985). Действие гербицида проявляется через 1–3 недели и выражается в торможении роста, хлорозе молодых листьев, изменении окраски (пожелтение, побурение) и полегании стеблей (Химические средства ..., 1986). На семена не действует, в присутствии глифосата проросток развивается нормально, но последующий его рост постепенно замедляется, затем полностью прекращается, и растение отмирает (Федке, 1985).

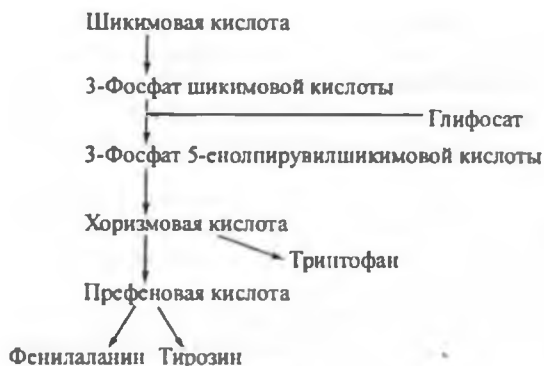


Рис. 33. Механизм действия глифосата

Глифосат применяется и как химический регулятор созревания, в небольших концентрациях способен повышать содержание сахара в тростнике (Досон и др., 1991).

Первичным механизмом действия глифосата является ингибирование биосинтеза ароматических аминокислот (рис. 33). Это предположение выдвинуто давно и основано на том, что добавка тирозина и фенилаланина ослабляла действие гербицида (Haderlie et al., 1977; Федке, 1985). Шикиматный путь синтеза ароматических аминокислот был обнаружен у бактерий, грибов и растений, однако он отсутствует у животных (Hopkins, 1999). Глифосат ингибирует ключевой фермент шикиматного пути – 5-енолпирувилшикимат-3-фосфат синтазу, за счет связывания и образования стабильного комплекса в хлоропластах (Hollander, Amrhein, 1979; 1980; Prasad, 1997). Под действием глифосата происходит накопление предшественника хоризмата – шикимовой кислоты (Amrhein et al., 1980; Гольдфельд, Карапетян, 1989). Были получены трансгенные растения устойчивые к глифосату. В растениях был экспрессирован ген, вызывающий избыточную наработку фермента (5-енолпирувилшикимат-3-фосфат синтаза), что вызвало невосприимчивость их к действию глифосата (Гольдфельд, Карапетян, 1989, Bachanan et al., 2000).

Глифосат ингибирует шикиматный путь биосинтеза ароматических аминокислот. Ароматические аминокислоты выполняют важные функции в клеточном метаболизме (Hopkins, 1999). Фенилаланин, тирозин и триптофан служат исходными соединениями для синтеза белка, гормона – индолилуксусной кислоты (ИУК), являются предшественниками фенольных соединений – кумаринов, флавоноидов, лигнина, алкалоидов. Фенолы выполняют важную роль в растительном организме, повышают устойчивость растений к химическому стрессу (Запрометов, 1993). Ингибирование биосинтеза фенилаланина вызывает снижение накопления антоцианов, выполняющих протекторную функцию (Тохвер, Мядамюрк, 1984). Глифосат угнетает биосинтез 5-аминолевулиновой кислоты – предшественника

хлорофилла – и ускоряет окислительную деградацию ИУК (Гольдфельд, Карапетян, 1985).

Ингибирование биосинтеза ароматических аминокислот лежит в основе молекулярного механизма действия глифосата. Однако нельзя исключать существование дополнительных центров активности. Угнетение биосинтеза ароматических аминокислот приводит к накоплению в клетках токсичного аммиака (Федке, 1985). Разложение глифосата в высших растениях протекает медленно, основными метаболитами являются аминометилфосфоновая кислота и саркозин (Жемчужин, 1985).

При действии низких концентраций (0.003 %), не оказывающих токсичного действия на растения в целом, глифосат вызывал формирование отдельного слоя и практически полное опадение цветков и завязей первой мутовки соцветий люпина, снижение концентрации ИУК более чем в 30 раз и увеличение выделения этилена до 447 %. Это свидетельствует о возможности использования глифосата в качестве ингибитора биосинтеза ауксина (Заякина и др., 1999).

Один из ранних эффектов глифосата, наблюдаемых у растений фасоли и изолированных клеток, является торможение абсорбции ионов (Brecke, Duke, 1980). На ультраструктурном уровне происходит нарушение оболочки эндоплазматического ретикулума и прогрессивный распад мембран (Федке, 1985). В результате накопления гербицида в базальных почках сныти съедобной отмечено образование крупных некротических зон и нарушение структуры проводящих сосудов. Выявлено образование промежуточного слоя склеренхимных клеток между корнями и примордиями корневищ, что является причиной торможения ростовых процессов в этих органах (Canal et al., 1990).

В практике применения пестицидов необходимо иметь представление не только о первичном механизме их действия, но и о последующих нарушениях физиологических функций на уровне целого растения. Показано, что обработка глифосатом вызывала увеличение содержания глутатиона в тканях, что обусловлено реализацией антистрессовой программы, направленной на детоксикацию ксенобиотика (Miteva et al., 2002). Глифосат подавляет образование РНК, формирование рибосом и биосинтез пигментов в хлоропластах. В обработанных глифосатом листьях снижалось содержание хлорофиллов и каротиноидов. Продолжительное действие вызывало нарушение процессов клеточного биосинтеза, например синтеза белка (Cole, Dodge, 1979). Под действием глифосата происходило нарушение фотосинтеза и дыхания, но эти процессы не являются сайтами первичной активности гербицида (Brecke, Duke, 1980). Скорость

транспирации резко снижалась только через несколько часов после внесения глифосата (Федке, 1985).

Нормы расхода гербицида при сельскохозяйственном применении – 1–5.4 кг/га. Считают, что глифосат при норме расхода 1 кг/га сравнительно недолго сохраняется в почве и через 2–4 недели на обработанных участках можно высевать злаковые культуры. На первом этапе детоксикация гербицида обусловлена адсорбцией. Затем ионы неорганического фосфата вытесняют глифосат с активных центров адсорбции в почвенных минералах, и он подвергается разложению почвенными микроорганизмами. Возможна инактивация и за счет комплексообразования с металлами. Персистентность глифосата в лесных почвах существенно больше – от 6 до 12 месяцев (Жемчужин, 1985).

Скорость разложения глифосата зависит от типа почвы. В работе (Rueppel et al., 1977) представлены данные о полном и быстром микробиологическом разложении глифосата в почве и природной воде за срок менее 12 недель. Промежуточный метаболит – аминокетилфосфоновая кислота – также быстро деградировал в почве. Глифосат устойчив к фотолизу, не вымывается из почвы и не оказывает вредного воздействия на почвенную микрофлору. Есть данные о том, что бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (штамм PG 2982) используют глифосат в качестве единственного источника фосфора и в присутствии гербицида их рост описывается экспонентой (Жемчужин, 2002).

Глифосат может влиять на ферментативную активность почвы. Показано, что внесение глифосата в дерново-подзолистую почву приводило к изменению фосфатазной, каталазной и уреазной активности, а также снижению активности ферментов – соединений, осуществляющих гидролиз углеводовсодержащих (Блиев, 1983).

Действие глифосата на рост и накопление биомассы ячменя в контролируемых и полевых условиях. Действие неблагоприятных факторов на растения вызывает перестройку метаболизма, характеризующуюся ингибированием энергоемких анаболических процессов, что, как правило, приводит к торможению роста и накопления биомассы.

В контролируемых условиях нами изучено влияние сравнительно низких концентраций глифосата на рост и накопление биомассы модельных растений ячменя сорта Новичок. Растения ячменя выращивали в климатической камере по методике (Ingestad, 1971).

В фазу 3–4 листьев (начало кущения) растения опрыскивали растворами глифосата с разной концентрацией действующего вещества $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и 0.01 моль/л.

Влияние глифосата (моль/л) на рост растений ячменя

Вариант	Длина, см	
	Побег	Корень
0 (контроль)	43.74±4.05	34.74±3.71
$5 \cdot 10^{-6}$	41.07±3.15	33.67±2.84
$5 \cdot 10^{-5}$	40.35±2.39	23.43±3.15*
$5 \cdot 10^{-4}$	38.50±2.19	23.74±2.81*
$5 \cdot 10^{-3}$	35.84±2.87	23.09±3.40*
0.01	34.09±3.13	23.07±2.66*

Под действием глифосата происходило ингибирование ростовых процессов (табл. 22). Через неделю после обработки гербицидом в дозе $5 \cdot 10^{-3}$ и 0.01 моль/л высота опытных растений была ниже по сравнению с контролем на 18–22 %. Корневая система ячменя отличалась большей чувствительностью к действию глифосата. Достоверное угнетение роста корней отмечали при применении глифосата в дозах $5 \cdot 10^{-5}$ –0.01 моль/л.

Глифосат в концентрациях $5 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л не вызывал значительных изменений в приросте биомассы ячменя (рис. 34). Дальнейший рост и развитие не нарушались, растения переходили к фазе кущения. Увеличение дозы гербицида до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводило к достоверному снижению (на 23 %) накопления биомассы. Масса обработанных $5 \cdot 10^{-3}$ и 0.01 моль/л раствором глифосата опытных растений была на 29–41 % меньше контрольных. После опрыскивания глифосатом в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ и 0.01 моль/л рост ячменя полностью прекращался. Растения теряли тургор, листья желтели, а их кончики засыхали. На 10-й день после обработки растения погибли.

В полевых условиях была изучена чувствительность растений ячменя раз-

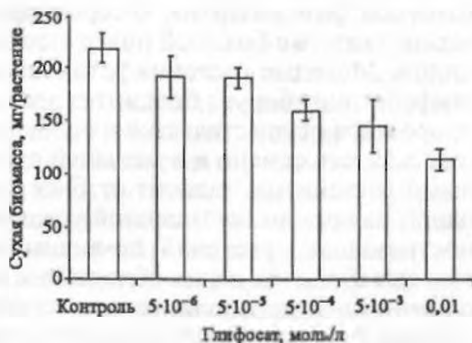


Рис. 34. Влияние обработки глифосатом на накопление сухой биомассы растений ячменя

Влияние глифосата на рост растений ячменя, см

Вариант	Контроль (вода)	Глифосат, моль/л		
		$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Проростки	12.49±2.49	13.12±3.60	12.51±2.62	11.18±1.95
Фаза кушения	32.67±5.20	29.94±4.87	33.42±5.22	25.11±5.60
Фаза трубкования	64.83±8.12	65.85±8.49	57.85±9.10	54.15±8.39

ного возраста (проростки, растения в фазу кушения и трубкования) к действию глифосата. Надземную часть растений опрыскивали растворами глифосата с концентрациями действующего вещества $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Взрослые растения ячменя были чувствительнее к глифосату, чем проростки. Угнетение ростовых процессов растений в фазы трубкования и кушения происходило под действием раствора гербицида с концентрацией ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (табл. 23). На 5-й день после опрыскивания глифосатом ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) растений в фазе трубкования отмечали торможение роста побегов в высоту, пожелтение и отмирание листьев. Гибель растений наблюдали на 7-й день после применения глифосата. Растения, обработанные глифосатом в фазу кушения, дольше оставались физиологически активными, гибель наступала на 14-й день. Рост проростков был устойчивее к действию глифосата в исследуемом диапазоне концентраций.

Таким образом, обработка надземной части растений глифосатом в сравнительно низких концентрациях (ниже рекомендованных для уничтожения сорных видов) приводила к подавлению роста и накопления биомассы культурных растений. Наиболее восприимчивы к действию низких доз глифосата взрослые растения в предгенеративной фазе развития, которые прекращали расти и гибли. Это можно связать с большей поверхностью контакта растений с гербицидом. Молодые растения устойчивее к глифосату. Известно, что глифосат ингибирует биосинтез ароматических аминокислот. Рост проростков осуществляется в основном за счет запасных питательных веществ семени и в меньшей степени, по сравнению со взрослыми растениями, зависит от биосинтеза белков, что может быть одной из причин повышенной устойчивости проростков. Стабильность молодых растений, по-видимому, связана с высокой скоростью метаболизма и способностью к выведению ксенобиотиков из организма. В контролируемых условиях нами выявлены модельные ответные реакции ячменя на действие гербицида. Глифосат в

концентрациях $5 \cdot 10^{-3}$ и 0.01 моль/л вызывал ингибирование ростовых процессов и гибель растений ячменя. При обработке надземной части растений происходило нарушение роста корней, что свидетельствует о системном действии глифосата. В полевых опытах отмечали сходные эффекты, однако они были выражены несколько слабее, что, вероятно, связано с большей общей устойчивостью растений, произрастающих в постоянно изменяющихся условиях внешней среды.

Изменение функциональных показателей растений под влиянием глифосата. Нами изучены ответные морфофизиологические реакции разных видов растений на действие глифосата. Опыты проводили на культурных растениях (ячмень и пелюшка) и дикорастущих видах. Участки площадью 1 м^2 закладывали на злаково-разнотравном лугу, с преобладанием пырея ползучего (*Agropyron repens* (L.) Beauv.), ежи сборной (*Dactylis glomerata* L.), вероники дубравной (*Veronica chamaedrys* L.), манжетки обыкновенной (*Alchemilla vulgaris* L.). На участках встречались: одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale* Wigg.), чина луговая (*Lathyrus pratensis* L.), мышиный горошек (*Vicia cracca* L.), бодяк полевой (*Cirsium arvense* (L.) Scop.), лютик едкий (*Ranunculus acris* L.), клевер ползучий (*Amoria repens* L.), клевер луговой (*Trifolium pratense* L.), подорожник большой (*Plantago major* L.), хвощ полевой (*Equisetum arvense* L.), зверобой четырехгранный (*Hypericum maculatum* Crantz.), мятлик луговой (*Poa pratensis* L.), тимopheевка луговая (*Phleum pratense* L.).

Растения ячменя в фазу проростков, кушения и трубкования, 10-дневные растения пелюшки и злаково-разнотравного луга опрыскивали в конце июня растворами глифосата с содержанием действующего вещества $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Выявлено, что разные виды растений отличались по чувствительности к действию глифосата. Самая низкая концентрация гербицида ($5 \cdot 10^5$ моль/л) сразу не оказывала видимого эффекта. На 10-й день после обработки опытные растения внешне не отличались от контрольных, только через месяц отмечали обесцвечивание листьев. Глифосат в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л вызывал повреждения листьев уже на 5-й день после применения. В большей степени были повреждены растения с тонкой листовой пластинкой. Отмечали образование некрозов по краю листа чины луговой. У вероники дубравной, манжетки и одуванчика лекарственного обработка глифосатом вызывала изменение окраски до светло-зеленого цвета. У злаков (ежа сборная, мятлик луговой, тимopheевка луговая, пырей ползучий) листья начинали желтеть. Отмечали дальнейшее обесцвечивание листьев, развитие некротических повреждений и снижение тургора.

Через месяц обработанные растения были желтого цвета, листья потеряли тургор и подсыхали. Отмечали гибель злаков. Растения хвоща полевого не имели видимых изменений.

Действие гербицида в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л проявлялось уже на 5-й день после применения — наблюдалось обесцвечивание растений и снижение тургора. В большей степени были повреждены чина луговая, пелюшка и зверобой четырехгранный, на листьях которых образовались некротические пятна. Происходило пожелтение листьев манжетки, вероники дубравной и одуванчика лекарственного. У лютика едкого отмечали хлороз листьев и стебля, происходило увядание растений. Хвощ полевой, по сравнению с другими растениями, был поврежден в меньшей степени. В дальнейшем отмечали значительные повреждения: продолжалось обесцвечивание листьев, практически все опытные растения были желто-зеленого или желтого цвета; снижался тургор тканей, что способствовало полеганию растений. Через месяц после обработки глифосатом в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л на участках отмечали гибель всех видов растений, кроме хвоща полевого. Устойчивость хвоща, возможно, обусловлена морфологическими особенностями данного растения: формой листьев и небольшой поглощающей поверхностью.

Видимые повреждения растений при обработке глифосатом свидетельствуют о серьезных изменениях в фотосинтетическом аппарате. Содержание пигментов в листьях определяли спектрофотометрически: хлорофиллов *a* и *b* при длинах волн 662 и 644 нм, каротиноидов — 440.5 нм (Шлык, 1971; Сапожников и др., 1978). Уже на 5-й день после обработки глифосатом отмечали снижение содержания пигментов и изменение их соотношений (табл. 24). Наиболее сильно действие глифосата на пигментный комплекс было выражено у листьев манжетки: изменялось соотношение пигментов, среди хлорофиллов сильнее снижалось содержание хлорофилла *b*, о чем свидетельствует повышение соотношения хлорофилл *a/b* в листьях опытных растений. У клевера лугового и подорожника большого достоверное уменьшение содержания зеленых и желтых пигментов вызывал глифосат в концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При этом в отличие от манжетки соотношение хлорофиллов снижалось, что указывает на большую стабильность хлорофилла *b*, чем хлорофилла *a*.

По сравнению с дикорастущими растениями изменения в пигментном комплексе пелюшки происходили позднее. На 10-й день после обработки молодых растений глифосатом в концентрациях $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л отмечали снижение содержания хлорофиллов и каротиноидов в листьях, изменялось соотношение пигментов.

Таблица 24

Содержание пигментов в листьях растений после обработки глифосатом
в различных концентрациях, моль/л

Вариант	Содержание пигментов, мг/г сухой массы			Хлорофилл а/б	Хлорофиллы/каротиноиды
	Хлорофилл а	Хлорофилл б	Каротиноиды		
Манжетка обыкновенная					
0 (контроль)	3.84±0.26	1.33±0.04	1.85±0.14	2.88	2.79
5·10 ⁻⁵	2.93±0.05*	0.92±0.03*	1.20±0.14*	3.19	3.21
5·10 ⁻⁴	2.59±0.01*	0.77±0.08*	1.09±0.03*	3.36	3.08
5·10 ⁻³	2.66±0.10*	0.57±0.03*	0.90±0.02*	4.66	3.59
Подорожник большой					
0 (контроль)	3.99±0.26	1.59±0.13	1.66±0.06	2.51	3.36
5·10 ⁻⁵	3.50±0.26	1.30±0.07	1.57±0.13	2.69	3.06
5·10 ⁻⁴	3.06±0.21*	1.19±0.08*	1.29±0.07*	2.18	3.29
5·10 ⁻³	1.78±0.12*	0.92±0.10*	1.06±0.08*	1.93	2.55
Клевер луговой					
0 (контроль)	6.27±0.21	1.47±0.06	3.77±0.43	3.97	2.05
5·10 ⁻⁵	6.29±0.22	1.65±0.04	3.07±0.11	3.64	2.58
5·10 ⁻⁴	4.15±0.28*	1.15±0.04*	2.77±0.19*	3.60	1.91
5·10 ⁻³	4.31±0.03*	1.21±0.08*	2.83±0.09*	3.56	1.95
Пелюшка					
0 (контроль)	5.66±0.36	1.11±0.09	3.93±0.15	5.10	1.72
5·10 ⁻⁵	5.44±0.49	1.10±0.08	3.99±0.27	4.95	1.64
5·10 ⁻⁴	4.95±0.33	0.86±0.09*	3.16±0.16*	5.76	1.84
5·10 ⁻³	2.51±0.22*	0.85±0.07*	2.11±0.19*	2.95	1.59

Реакция фотосинтетического аппарата листьев ячменя на действие глифосата зависела от фазы развития растений. Значительные изменения происходили у листьев растений, обработанных глифосатом в фазе трубкования. Уже на 5-й день после применения глифосата в концентрации 5·10⁻³ моль/л отмечали снижение содержания хлорофиллов и каротиноидов в 17 и 3 раза, соответственно. В дальнейшем разрушение пигментов продолжалось (табл. 25). Гербицид в концентрации 5·10⁻⁴ моль/л приводил к уменьшению содержания пигментов на 50 % от контроля на 5-й день. Изменения уровня пигментов в листьях растений в фазу кущения происходили при действии глифосата в дозе 5·10⁻³ моль/л. Наиболее существенное снижение содержания зеленых пигментов (в 1.8 раза) и каротиноидов

Таблица 25

Влияние разных концентраций глифосата (моль/л) на содержание пигментов в листьях растений ячменя на 10-й день после обработки, мг/г сухой массы

Вариант	Хлорофилл а	Хлорофилл б	Каротиноиды	Хлорофилл а/б	Хлорофиллы/каротиноиды
<i>Проростки</i>					
0 (контроль)	7.13±0.23	1.45±0.06	3.67±0.11	4.9	2.3
5·10 ⁻⁵	7.61±0.15	1.65±0.07	3.72±0.02	4.6	2.5
5·10 ⁻⁴	7.51±0.17	1.44±0.03	3.19±0.24	5.2	2.8
5·10 ⁻³	4.61±0.12*	1.02±0.05*	3.47±0.07	4.5	1.6
<i>Фаза кущения</i>					
0 (контроль)	4.40±0.41	0.80±0.09	2.17±0.19	5.5	2.4
5·10 ⁻⁵	4.45±0.04	0.98±0.10	2.21±0.08	4.5	2.5
5·10 ⁻⁴	4.43±0.33	0.82±0.12	2.18±0.23	5.4	2.4
5·10 ⁻³	0.87±0.09*	0.05±0.01*	1.0±0.18*	17.4	0.9
<i>Фаза трубкования</i>					
0 (контроль)	5.82±0.65	1.45±0.36	2.56±0.36	4.0	2.8
5·10 ⁻⁵	5.87±1.33	1.75±0.32	3.02±0.12	3.3	2.5
5·10 ⁻⁴	5.88±0.31	1.31±0.21	2.68±0.15	4.5	2.7
5·10 ⁻³	Растения погибли				

(в 1.5 раза) происходило на 10-й день. Как и в случае с проростками пшеницы, менее чувствительными к обработке глифосатом оказались молодые растения, у которых наблюдали снижение по сравнению с контролем концентрации хлорофиллов а и б на 35 и 30 %, соответственно. Каротиноиды были более устойчивы, их содержание в листьях практически не изменялось.

В целом, растения разных видов характеризовались одинаковой ответной реакцией пигментного комплекса, которая выражалась в уменьшении содержания хлорофиллов и каротиноидов. Судя по соотношению хлорофиллы/каротиноиды, уровень зеленых и желтых пигментов снижался примерно в одинаковой степени. Уменьшение накопления хлорофиллов под действием глифосата связано с нарушением процессов биосинтеза (Гольдфельд, Карапетян, 1989). Каротиноиды в растительных клетках выполняют протекторную фун-

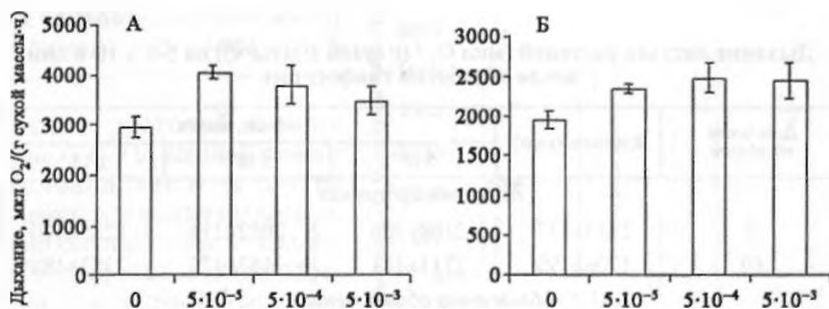


Рис. 35. Влияние глифосата (моль/л) на дыхание листьев клевера ползучего (А) и клевера лугового (Б)

кцию и участвуют в процессах детоксикации активных форм кислорода, образующихся под влиянием стрессоров (Капитанов, Пименов, 1996). Поэтому снижение их содержания, по-видимому, происходило в результате окислительной деградации молекул. Растения ячменя отличались большей устойчивостью к действию гербицида, изменения в пигментном комплексе происходили только при действии высоких концентраций глифосата (5·10⁻⁴ и 5·10⁻³ моль/л). У дикорастущих растений изменения в пигментном комплексе вызывали более низкие концентрации гербицида. Проростки, по сравнению со взрослыми растениями, отличались большей устойчивостью к действию глифосата, что проявилось в повышенной стабильности пигментного комплекса.

Общее состояние метаболических систем растений отражает дыхательный газообмен (Головко, 1999). Показано, что действие загрязняющих веществ вызывает нарушение обменных процессов и приводит к изменению дыхательной активности растений (Кайбияйнен и др., 1998). В наших опытах обработка глифосатом вызывала усиление дыхания у всех исследованных растений. Растения разных видов отличались по чувствительности к действию глифосата. На 2-й день после применения гербицида в концентрациях 5·10⁻⁵, 5·10⁻⁴ и 5·10⁻³ моль/л происходило возрастание дыхания листьев клевера ползучего, на 5-й день опыта отмечали усиление дыхательного газообмена листьев клевера лугового (рис. 35). Глифосат инициировал увеличение дыхания вероники дубравной на 20–30 %, манжетки – на 20–50 %, подорожника – на 70–80 % (табл. 26). Повышенный уровень дыхательной активности сохранялся и на 10-й день после обработки, что свидетельствует о серьезных повреждениях растений. Усиление дыхательной активности листьев отмечали и у чины

Дыхание листьев растений (мкл O_2 / (г сухой массы · ч)) на 5-й и 10-й дни после обработки глифосатом

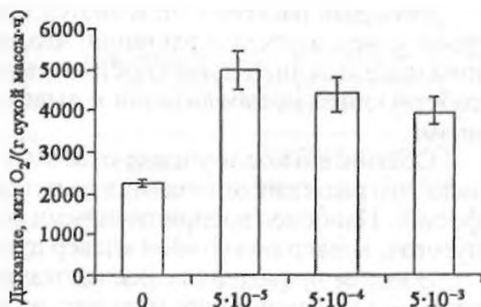
День после обработки	Контроль (вода)	Глифосат, моль/л		
		5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³
Вероника дубравная				
5	1814±137	2108±206	2082±116	2255±170
10	1706±199	1711±111	2153±179	2353±188*
Манжетка обыкновенная				
2	1528±151	1902±117	1737±54	2379±245*
5	1287±102	1540±155	Нс опр.	2155±175*
Подорожник большой				
2	1178±201	2035±160*	2032±185*	2135±115*
5	1277±98	2095±109*	2215±170*	2114±149*

луговой (рис. 36), однако прямой зависимости между концентрацией глифосата и дыханием не выявлено. Потребление кислорода сильно возрастало уже при действии самой низкой концентрации ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), что свидетельствует о высокой чувствительности чины к глифосату. Активация дыхания, скорее всего, связана с повышением потребления энергии на процессы репарации повреждений (Семихатова, 1990). Дальнейшее увеличение концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л сопровождалось снижением дыхательной активности, что может быть результатом подавления активности ферментов дыхательного пути и(или) угнетения обменных процессов в поврежденных тканях (Головки, 1999).

Таким образом, ответной реакцией растений на действие глифосата было возрастание дыхательной активности. В большей степени увеличивалось потребление кислорода листьями растений, обработанных раствором с высокой концентрацией гербицида ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), что свидетельствует о серьезном повреждении растений.

После обработки растений глифосатом отмечали снижение оводненности листьев и стеблей, потерю тургора, что приводило к полеганию растений. Одним из процессов, характеризующих водный режим растений, является интенсивность транспирации. Интенсивность водоотдачи исследуемых растений определяли по потере воды высечками из листьев в течение 10 мин (Сулейманов, 1972). Определения проводили утром с 8 до 11 ч в 6-кратной повторности. Обработка глифосатом вызывала снижение скорости потери воды ли-

Рис. 36. Влияние глифосата (моль/л) на дыхание листьев чины луговой



ствиями растений ячменя (рис. 37). На водный режим растений, как и на другие физиологические процессы, наибольший эффект оказывал глифосат в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Уменьшение интенсивности транс-

спирации происходило на фоне потери тургора листьями, что свидетельствует о нарушении водного режима растений. Известно, что глифосат обладает системной активностью (Федке, 1985). Это дает основание полагать, что снижение интенсивности транспирации и оводненности тканей является следствием угнетения глифосатом поглощающей способности корневой системы.

Таким образом, нами выявлены общие реакции растений на действие глифосата в разных концентрациях: нарушения фотосинтетического аппарата, дыхательной активности, водного режима, торможение роста и накопления биомассы растений. У культурных и дикорастущих растений обработка глифосатом приводила к снижению содержания хлорофиллов и каротиноидов, изменению их соотношений, активации поглощения кислорода. Дыхание листьев растений возрастало в 1.2–2.2 раза в зависимости от вида растения.

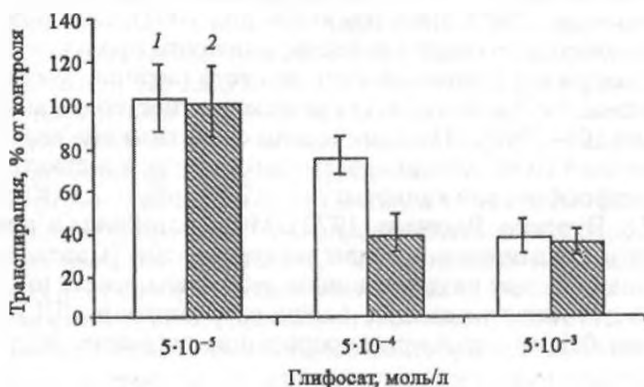


Рис. 37. Влияние глифосата на интенсивность транспирации листьев ячменя в фазу кущения (1) и фазу трубкования (2)

Молодые растения отличаются большей устойчивостью к глифосату, чем взрослые растения, что, по-видимому, связано с меньшей поглощающей поверхностью и высокой скоростью обмена, способствующей метаболизации и выведению ксенобиотиков из организма.

Сравнительное изучение ответных реакций разных видов показало, что растения отличаются по чувствительности к действию глифосата. Наиболее восприимчивыми были бобовые (пелюшка, чина луговая, клевер ползучий и клевер луговой).

В целом проведенные исследования свидетельствуют о том, что глифосат в низких концентрациях, на порядок ниже рекомендуемых для уничтожения сорной растительности, вызывает нарушение процессов жизнедеятельности и даже гибель растений. Учитывая высокую опасность загрязнения окружающей среды фосфорорганическими соединениями и чувствительность большинства видов растений к низким концентрациям гербицида, следует обратить внимание на возможность снижения рекомендуемых доз.

4.2. ТОКСИЧНОСТЬ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РАСТЕНИЙ

Характеристика метилфосфоновой кислоты. Фосфорорганический ксенобиотик – метилфосфоновая кислота – является конечным продуктом гидролиза и универсальным маркером фосфорорганических отравляющих веществ, относящихся к эфирам или тиоэфирам метилфосфоновой кислоты (Александров, Емельянов, 1990; Савельева и др., 2002; Василевский и др., 2002). Она может попадать в окружающую среду в качестве конечного продукта гидролиза фосфорсодержащих отравляющих веществ (зарина, зомана, Vx газов) (Франке, 1973). Это кристаллическое вещество с температурой плавления 104–106 °С. По химическим свойствам она является кислотой средней силы, хорошо растворима в воде, константы ионизации метилфосфоновой кислоты: $pK_1 = 2.35$; $pK_2 = 7.1$ (Кирби, Уоррен, 1971; Пурдела, Вилчану, 1972). МФК устойчива в природных условиях и сохраняется в почве десятилетиями (Савельева и др., 2002). Она обладает раздражающим действием, имеет низкую токсичность для млекопитающих и водных организмов. ЛД₅₀ для крыс составляет $0.5 \cdot 10^3$ мг/кг при пероральном введении (Munro et al., 1999).

Влияние метилфосфоновой кислоты на прорастание семян, рост и развитие модельных растений. Действующее вещество

фосфорорганического гербицида глифосата, N-фосфометилглицин, является производным МФК. Возможно, эти вещества проявляют аналогичное токсическое действие на растения. Глифосат вызывает нарушение жизнедеятельности растений в концентрациях $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, поэтому было изучено влияние сходных концентраций МФК ($5 \cdot 10^{-5}$ –0.01 моль/л).

Для определения степени токсичности природных сред и растворов поллютантов разной концентрации часто используют такие показатели, как всхожесть и дружность прорастания семян модельных растений (зерновые, бобовые, редис, кресс-салат) (Киреева и др., 2004).

Нами изучено действие МФК на прорастание семян, рост и развитие проростков культурных растений. Семена проращивали в чашках Петри на растворах МФК. Проклюнувшиеся семена переносили на рулоны, которые помещали в стаканы с растворами МФК, контроль – дистиллированная вода. МФК в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ –0.01 моль/л не оказывала влияния на лабораторную всхожесть семян ячменя и пелюшки (табл. 27). При использовании МФК более высокой концентрации (0.1 моль/л) семена набухали, но не прорастали. Несмотря на предварительную обработку семян раствором перманганата калия, в присутствии 0.1 моль/л МФК они сильно поражались плесневыми грибами (*Penicillium* sp., *Rodococcus* sp., *Paecilomyces* sp., *Alternaria* sp.). По-видимому, ингибирование прорастания семян связано с нарушением процессов растяжения клеток осевых органов под действием сильно кислого раствора (pH 2.1) метилфосфоновой кислоты и (или) гибелью зародыша.

Метилфосфоновая кислота оказывала влияние на дальнейший рост и развитие проростков. Мы определяли показатели роста у 6- и 10-дневных растений ячменя и 13- и 16-дневных растений пелюшки, когда их рост осуществлялся в основном за счет гидролиза запасных соединений семени (Баскакова, Измаилов, 1984). Чтобы разделить эффекты подкисления водного раствора при добавке МФК и самой МФК, проростки выращивали в присутствии раствора МФК (pH = 2.1–3.8) и раствора МФК с добавлением цитратного буфера (pH = 4.3–5).

Таблица 27

Влияние метилфосфоновой кислоты на прорастание семян ячменя и пелюшки

Вариант	Энергия прорастания, %	
	Ячмень	Пелюшка
0 (контроль)	73	96
$5 \cdot 10^{-5}$	74	95
$5 \cdot 10^{-4}$	72	94
$5 \cdot 10^{-3}$	70	97
0.01	71	95
0.1	0	0

Таблица 28

**Влияние метилфосфоновой кислоты (моль/л) на рост и накопление
биомассы проростков ячменя**

Концентрация МФК	Длина, см		Сухая масса, мг/растение	
	Побег	Корень	Побег	Корень
<i>6-дневные проростки (МФК)</i>				
0 (контроль)	8.89±0.75	6.59±0.77	8.07±0.99	11.33±1.14
5·10 ⁻⁵	6.67±0.62*	6.33±0.85	6.53±1.33	9.53±0.42
5·10 ⁻⁴	6.85±0.67*	6.18±0.69	6.67±0.31	9.53±2.0
5·10 ⁻³	7.75±0.62	3.41±0.55*	7.67±0.12	5.59±0.35*
0.01	6.70±0.71*	2.58±0.56*	6.33±0.31	5.67±0.12*
<i>10-дневные проростки (МФК+буфер)</i>				
0 (контроль)	11.76±0.88	7.33±0.88	12.0±1.56	13.70±1.10
5·10 ⁻⁵	8.14±0.66*	7.04±0.68	9.93±0.23	10.93±0.81*
5·10 ⁻⁴	9.14±0.99*	6.77±0.73	10.21±0.53	10.50±0.55*
5·10 ⁻³	8.26±0.92*	4.81±0.77*	10.10±0.76	9.19±0.80*
0.01	7.11±0.84*	2.20±0.43*	9.13±0.42	4.40±0.59*

Добавка МФК в среду выращивания вызвала нарушение линейного роста и накопления биомассы проростков ячменя. Сходные эффекты выявлены при действии МФК и МФК с добавлением буфера (табл. 28). Все испытываемые концентрации МФК вызвали достоверное снижение (на 20–40 %) высоты растений. Торможение роста корней происходило под действием МФК в концентрациях 5·10⁻³ и 0.01 моль/л. Под влиянием МФК подавлялось накопление биомассы проростков. В отличие от побегов, в большей мере снижалась биомасса корней. Добавление буфера не ослабляло действия МФК. Масса корней ячменя, выращенного на растворах МФК с буфером (5·10⁻³ и 0.01 моль/л), была достоверно меньше контроля. Это свидетельствует о том, что угнетение накопления биомассы вызвано прямым действием МФК и не зависит от pH среды. В целом, данные по росту и накоплению биомассы проростков показывают, что у побегов сильнее ингибировался линейный рост, а у корней – накопление биомассы.

Сходное действие оказывала МФК на рост и накопление биомассы проростков пелюшки (табл. 29). По сравнению с ячменем, у пелюшки реакция корней была выражена сильнее. Под действием МФК и (5·10⁻³ и 0.01 моль/л) МФК с добавлением буфера происходило торможение линейного роста и утолщение главного корня, уг-

Влияние метилфосфоновой кислоты (моль/л) на рост и накопление биомассы проростков пелюшки

Концентрация МФК	Длина, см		Сухая масса, мг/растение	
	Побег	Корень	Побег	Корень
<i>13-дневные проростки (МФК)</i>				
0 (контроль)	15.57±3.31	11.68±1.42	25.59±4.0	22.37±2.35
5·10 ⁻⁴	Не определяли		Не определяли	
5·10 ⁻³	12.09±1.90	2.42±0.28*	23.15±2.78	7.05±0.69*
0.01	7.29±1.45*	1.33±0.34*	15.91±1.20*	5.33±1.20*
<i>16-дневные проростки (МФК+буфер)</i>				
0 (контроль)	9.52±1.64	8.39±1.25	35.58±4.20	24.80±2.0
5·10 ⁻⁴	10.09±1.36	7.90±0.85	43.70±4.37	23.60±3.21
5·10 ⁻³	8.59±1.24	1.62±0.33*	35.83±6.91	11.88±2.81*
0.01	6.10±0.74*	0.88±0.23*	20.88±4.31*	8.20±0.63*

нетение роста и развития боковых корней. Длина главного корня опытных растений составляла 10–20 % от контроля. Достоверное снижение высоты растений вызывала МФК и МФК с буфером в концентрации 0.01 моль/л. Опытные растения отставали в развитии от контрольных, имели мелкие неразвернутые листья. Самая низкая концентрация МФК 5·10⁻⁴ моль/л не оказывала влияния на рост пелюшки. Растения были нормально развиты, имели хорошо сформированный главный и боковые корни, полностью развернутые листья. В присутствии МФК и МФК с буфером (5·10⁻³ и 0.01 моль/л) снижалось накопление биомассы проростков. Корневая система оказалась более восприимчива к действию МФК, чем побеги. Масса корней опытных растений была меньше контрольных на 50 и 70 % соответственно. Соотношение массы корня/побега у опытных растений было в 2 раза меньше, по сравнению с контролем, что свидетельствует о нарушении распределения биомассы в системе целого растения.

Нами изучено влияние другого способа обработки МФК – опрыскивание надземной части растений. опыты проводили в контролируемых и полевых условиях, надземную часть растений ячменя в фазе 3–4 листьев (начало кушения) опрыскивали растворами метилфосфоновой кислоты. В контролируемых условиях растения выращивали в климатической камере на питательном растворе Ингестада (Ingestad, 1971). Как и в опытах по выращиванию растений на

Таблица 30

Влияние опрыскивания ячменя (фаза 3–4 листьев) метилфосфоновой кислотой (моль/л) на рост и накопление биомассы растений

Вариант	Длина, см		Сухая биомасса, мг	
	Побег	Корень	Побег	Корень
0 (контроль)	53.7±3.2	29.5±4.2	160.3±26.4	47.1±2.9
5·10 ⁻⁴	51.8±2.9	32.5±4.2	177.0±18.6	47.0±1.3
0.01	41.5±3.0*	17.4±2.5*	104.9±21.7*	29.0±2.9*

растворах с добавлением токсиканта, при опрыскивании МФК оказывала влияние на рост и развитие растений, и степень ее воздействия зависела от концентрации. В опытах с 0.01 моль/л МФК выявили снижение линейного роста органов растений, особенно корней (табл. 30). Через 2 недели после обработки у опытных растений ячменя длина корней и высота побегов была на 40 % меньше, чем в контроле. Наряду с торможением роста снижались темпы накопления биомассы. У опытных растений она не превышала 65 % от контрольных. Угнетение роста и накопления биомассы корневой системы свидетельствует о том, что МФК хорошо поглощается листовой поверхностью, обладает системным действием и транспортируется по сосудистой системе в корни. Сходные эффекты мы отмечали на растениях ячменя и пелюшки при другом способе обработки – добавлении МФК в среду выращивания (Огородникова, 2003; Огородникова, Головки, 2005). Следовательно, МФК вызывает ингибирование ростовых процессов, независимо от способов обработки.

Полевые опыты подтвердили чувствительность ячменя к метилфосфоновой кислоте (рис. 38). Ячмень выращивали на делянках площадью 1 м². Опрыскивание растений раствором МФК (рН 2–3) в концентрациях 0.01 и 0.1 моль/л в фазе 3–4-х листьев (начало кущения) приводило к снижению накопления биомассы.

Таким образом, нами установлено, что МФК в низких концентрациях оказывает влияние на всхожесть семян, рост и накопление биомассы проростков ячме-

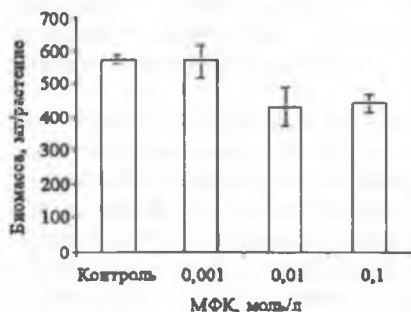


Рис. 38. Влияние обработки метилфосфоновой кислотой на накопление сырой биомассы растений ячменя

ня и пелюшки. МФК проявляет токсическое действие на растения, независимо от pH среды выращивания. Корневая система растений более восприимчива к действию МФК, чем побеги. Ингибирование ростовых процессов и накопления биомассы происходит под влиянием различных способов обработки (выращивание на растворах МФК и опрыскивание надземной части растений), что свидетельствует о системном действии метилфосфоновой кислоты на растения.

Изменение функциональных показателей растений под влиянием метилфосфоновой кислоты. Разнообразные загрязняющие вещества нередко оказывают токсическое действие на растительный организм: индуцируют развитие окислительного стресса (Минибаева, Гордон, 2003), подавляют активность ферментов (Пахомова, 1995), нарушают фотосинтетический аппарат (Малева, Некрасова, 2004), дыхание (Головкин, 1999), развитие вегетативных и генеративных органов (Меннинг, Федер, 1985).

МФК вызывала нарушение процессов жизнедеятельности растений, которые проявлялись на разных уровнях: изменение активности ферментов, нарушение процессов, обеспечивающих энергией растительный организм и, в конечном счете, ингибирование роста и развития растений. Реакция на действие МФК зависела от анатомо-морфологических и функциональных особенностей растений и концентрации кислоты (Огородникова и др., 2004).

Метилфосфоновая кислота в концентрациях 0.05 и 0.1 моль/л вызывала повреждение листьев растений. Через сутки после обработки у злаков (ячменя, ежи сборной, мятлика лугового, пырея ползучего) отмечали появление на листьях небольших пятен белого цвета (хлороз). Сильнее были повреждены растения с тонкой листовой пластинкой – пелюшка, клевер ползучий, чина луговая, горошек мышиный, одуванчик лекарственный. На листьях клевера ползучего появились некротические пятна. У чины луговой и горошка мышиного происходило образование хлорозов на листьях. Отмечали снижение тургора и деформацию листьев тысячелистника. У лютика едкого некрозы в виде бурых пятен были сосредоточены по краям листа и в области жилок, где после опрыскивания скапливалась кислота. Наблюдали появление небольших белых и бурых пятен по всей листовой поверхности одуванчика. Листья в местах поражения засыхали. Образование некрозов после обработки в первую очередь обусловлено действием сильно кислого раствора (pH 2.1) МФК.

Для оценки состояния фотосинтетического аппарата листьев растений определяли содержание хлорофиллов *a* и *b* и каротиноидов. Установлено, что под влиянием МФК происходили нарушения пиг-

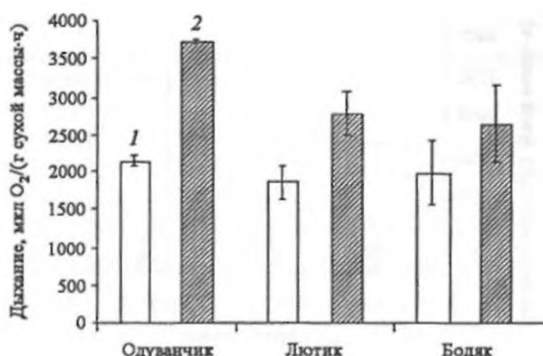
Таблица 31

Влияние метилфосфоновой кислоты (моль/л) на содержание пигментов в листьях, мг/г сухой массы

Вариант	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Каротиноиды	Хлорофилл <i>a/b</i>	Хлорофиллы/ каротиноиды
<i>Подорожник большой</i>					
0 (контроль)	3.72±0.48	1.24±0.21	1.81±0.22	3.0	2.7
0.01	4.03±0.49	1.31±0.12	1.82±0.29	3.1	2.9
0.05	3.90±0.68	1.61±0.10	1.81±0.25	2.4	3.0
0.1	2.51±0.13*	1.14±0.21	1.19±0.05*	2.2	3.1
<i>Клевер ползучий</i>					
Контроль	6.51±0.57	2.03±0.16	2.62±0.15	3.2	3.3
0.01	5.43±0.52	1.77±0.35	2.62±0.13	3.1	2.7
0.05	4.90±0.29*	1.67±0.17	2.54±0.19	2.9	2.6
0.1	3.57±0.01*	1.48±0.21*	2.12±0.24	2.4	2.4
<i>Пелюшка</i>					
Контроль	3.38±0.33	0.75±0.03	2.07±0.01	4.5	2.0
0.001	4.0±0.09*	1.09±0.12*	2.38±0.19	3.7	2.1
0.01	3.27±0.26	0.79±0.04	1.83±0.02*	4.1	2.2
0.1	2.74±0.23*	0.59±0.07*	1.55±0.17*	4.6	2.2
<i>Ячмень</i>					
Контроль	5.52±0.13	1.06±0.13	2.56±0.21	5.2	2.6
0.001	4.21±0.17*	1.0±0.07	2.22±0.34	4.2	2.3
0.01	4.74±0.21*	0.96±0.06	2.33±0.11	4.9	2.4
0.1	4.67±0.44	1.09±0.10	2.29±0.07	4.3	2.5

ментного комплекса растений (табл. 31). Реакция пигментного комплекса зависела от вида растений и концентрации кислоты. Значительные изменения в пигментном фонде происходили под действием МФК в концентрации 0.1 моль/л. Даже при отсутствии видимых повреждений под действием МФК достоверно снижался уровень хлорофилла *a* и каротиноидов в листьях подорожника. У пелюшки и клевера ползучего уменьшалось содержание пигментов и их соотношение главным образом за счет снижения уровня хлорофилла *a* и каротиноидов в 1.2–1.4 раза. Хлорофилл *b*, входящий в светособирающий комплекс, устойчив к действию МФК. Достоверное снижение содержания хлорофилла *b* отмече-

Рис. 39. Влияние метилфосфоновой кислоты на дыхание листьев:
1 – контроль, 2 – МФК (0.1 моль/л)



но только у сильно поврежденных листьев клевера ползучего и пелюшки.

По сравнению с бобовыми, пигментный комплекс листьев ячменя отличался повышенной устойчивостью к действию МФК. После обработки в большей степени снижалось накопление хлорофилла *a*, содержание каротиноидов менялось незначительно. Как и у бобовых, хлорофилл *b* характеризовался устойчивостью. Сходные эффекты на фотосинтетический аппарат мы отмечали и при выращивании проростков на растворах МФК (Огородникова, 2003; Огородникова, Головкин, 2004). Снижение содержания фотосинтетических пигментов под воздействием МФК могло быть вызвано рядом причин, одна из них – ингибирование биосинтеза хлорофиллов. Как известно, производное МФК – N-фосфометилглицин (действующее вещество гербицида глифосата) угнетает биосинтез предшественника хлорофилла – 5-аминолевулиновой кислоты – (Гольдфельд, Карапетян, 1985). Кроме того, МФК могла непосредственно инициировать окислительную деструкцию молекул пигментов.

Дыхание растений отражает общий уровень метаболической активности и тесно связано с процессами жизнедеятельности всего организма. Известно, что действие стресс-факторов вызывает нарушение обменных процессов и приводит к изменению дыхательной активности растений. Метилфосфоновая кислота вызывала изменение дыхания растений. Под действием МФК в концентрациях 0.1 моль/л происходило возрастание дыхательного газообмена в листьях одуванчика лекарственного, лютика едкого и бодяка полевого (рис. 39).

МФК в концентрациях 0.01–0.1 моль/л вызывала увеличение дыхательной активности листьев и корней подорожника (рис. 40). Однако прямой зависимости между действующей концентрацией МФК и усилением дыхания не выявлено. Наибольшее потребление кислорода отмечали при действии 0.05 моль/л МФК. Увеличение концентрации МФК до 0.1 моль/л приводило к снижению поглоще-

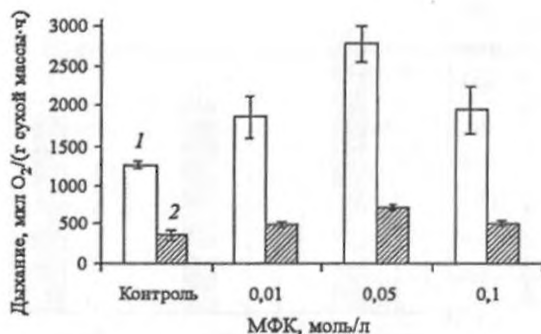


Рис. 40. Изменение дыхательной активности листьев (1) и корней (2) подорожника большого под влиянием метилфосфоновой кислоты

ния кислорода, что может быть результатом подавления активности ферментов дыхательного пути и(или)

угнетения обменных процессов в поврежденных тканях.

Под влиянием МФК изменялось потребление кислорода растениями пелюшки (табл. 32). Через неделю после обработки пелюшки растворами МФК дыхание корней было увеличено в 1.2–1.5 раза. Достоверно выше контроля была интенсивность тепловыделения корней.

Тепловыделение как показатель скорости и конечный продукт дыхания отражает состояние и направленность общего метаболизма растений (Головко, 1999). Скорость выделения тепла измеряли на микрокалориметре «Биотест-2» (ИБП, Пущино. Россия) по методике Хансена и др. (Hansen et al., 1994). Из данных табл. 32 видно, что тепловыделение корней обработанных растений повышалось. Выявлена тесная связь тепловыделения с дыханием. Активация дыхательной активности и теплопродукции может быть следствием повышения затрат энергии на процессы репарации и поддержания целостности клеточных структур (Семихатова, 1990).

Под действием МФК дыхание и тепловыделение листьев пелюшки изменялось незначительно. В опытах на 3-дневных проростках пелюшки нами выявлено снижение скорости тепловыделения под действием МФК, что сопровождалось торможением роста (Огородникова, Головко, 2005). По-видимому, уменьшение теплопродукции свидетельствует об угнетении МФК обменных процессов.

МФК вызывала нарушение водного режима растений, оводненность листьев опытных растений снижалась в среднем на 5 %. Показано экспериментально (Ионенко и др., 2005), что МФК вызывает уменьшение количества водных каналов в клетках корней растений, что приводит к нарушению процессов поглощения воды. Специфику водного обмена растений наиболее полно отражает транспирация. Через сутки после обработки МФК интенсивность водоотдачи листьев подорожника большого, одуванчика лекарственного, бодя-

Влияние метилфосфоновой кислоты на скорость дыхания и тепловыделения органов пелюшки

Вариант	Контроль	МФК, моль/л		
		0.001	0.01	0.1
Дыхание, мкл O ₂ /(г сухой массы·ч)				
Лист	2995±282	2246±22*	2443±201	3111±137
Корень	1771±231	2436±220*	2215±214	3053±326*
Тепловыделение, мкВт/мг сухой массы				
Лист	13.74±4.03	14.04±3.29	11.49±2.64	12.17±0.66
Корень	11.25±1.38	19.17±3.19*	16.27±2.68*	19.02±2.98*

ка полевого и клевера ползучего снижалась (рис. 41). Уменьшение скорости транспирации, по-видимому, связано с адаптацией растений к действию метилфосфоновой кислоты и направлено на более экономное расходование воды.

Многие стрессоры индуцируют образование активированных форм кислорода, которые вызывают повреждение клеточных структур (Мерзляк, 1989; Лукаткин, 2002; Минибаева, 1993; 2003; Alexieva, 2003). Уровень окислительного стресса мы оценивали по накоплению в тканях продукта окисления мембранных липидов – малонового диальдегида (МДА). Содержание МДА определяли спектрофотометрически (Лукаткин, 2002). О состоянии антиоксидантных систем судили по активности пероксидазы. На вторые сутки после обработки МФК в концентрации 0.1 моль/л отмечали увеличение активности данного фермента в корнях и листьях ячменя (табл. 33). На 4-е сут активность пероксидазы в корнях снижалась, в листьях, наоборот, возрастала. У пелюшки активацию пероксидазы в листьях вызывали все испытываемые концентрации МФК. Можно полагать, что такие изменения активности пероксидазы связаны с индукцией активных форм кислорода под действием МФК и направлены на смягчение последствий окислительного стресса.

Рис. 41. Влияние метилфосфоновой кислоты (0.1 моль/л) на интенсивность транспирации листьев

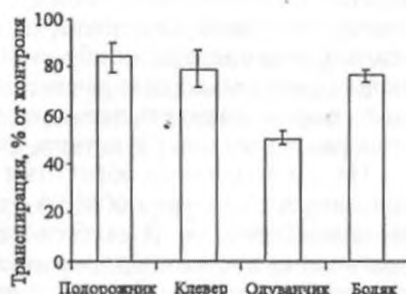


Таблица 33

Изменение активности пероксидазы (мл J_2 /г сырой массы) в растениях под действием разных концентраций метилфосфоновой кислоты (моль/л)

Вариант	Дни после обработки					
	2			4		
	Ячмень				Пелюшка	
	Лист	Корень	Лист	Корень	Лист	Корень
Контроль	3.2±0.49	15.8±0.5	4.9±0.5	13.7±0.9	7.7±1.1	33.1±1.0
0.001	Не опр.	Не опр.	9.5±1.5*	15.0±0.5	13.2±0.7*	37.4±0.9*
0.01	3.2±0.5	16.1±1.0	9.2±1.0*	11.2±0.9*	14.1±0.6*	33.9±1.3
0.1	3.7±0.5	20.9±1.3*	4.0±0.5	10.9±0.9*	17.1±0.4*	32.4±0.3

Таблица 34

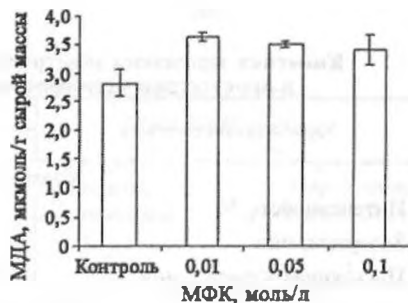
Содержание малонового диальдегида (мкмоль/г сырой массы) в листьях после обработки растений метилфосфоновой кислотой (0.1 моль/л)

Вид	Контроль	Опыт	Опыт, % от контроля
Подорожник большой	4.32±0.27	7.27±0.33*	168
Лютик едкий	2.46±0.06	3.81±0.33*	155
Одуванчик лекарственный	4.0±0.08	5.53±0.43*	138
Бодяк полевой	2.55±0.25	3.48±0.42	136
Пелюшка	1.73±0.05	2.30±0.06*	133
Ячмень	2.54±0.04	2.8±0.02*	110

При высокой силе стресс-фактора и(или) продолжительном его действии антиоксидантные системы растений перестают справляться с возрастающим уровнем АФК, что приводит к усилению процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ). Особенностью ПОЛ является то, что окислению подвергаются преимущественно ненасыщенные жирные кислоты мембран. В результате перекисации ненасыщенных жирных кислот уменьшается стабильность мембран, повышается проницаемость для ионов водорода и кальция, также возможно образование пор (Лукаткин, 2002).

На 2-й день после обработки растений МФК (0.1 моль/л) выявлено возрастание уровня МДА в листьях всех исследованных видов растений (табл. 34). В наибольшей степени содержание МДА было увеличено в листьях подорожника большого и лютика едкого, в наименьшей – у ячменя. Наряду с активацией перекисного окисления

Рис. 42. Влияние метилфосфоновой кислоты на активность перекисного окисления липидов в корнях подорожника большого



липидов в листьях увеличивалось накопление МДА в корнях растений. Так, на 2-й день после обработки 0.1 моль/л МФК содержание малонового диальдегида в корнях пелюшки было в 1.3 раза выше по сравнению с контролем и составляло 2.3 мкмоль/г сырой массы. У подорожника достоверное возрастание уровня МДА вызывали более низкие концентрации МФК (рис. 42).

Значительное накопление продуктов перекисного окисления липидов в тканях опытных растений под действием метилфосфоновой кислоты может свидетельствовать о повреждении клеточных мембран. Интегральным показателем, характеризующим состояние клеточных мембран, является их проницаемость, которую оценивают по выходу электролитов из растительных тканей (Коваль, 1974; Чиркова, 1997; Лукаткин, 2002). Нами было изучено влияние МФК (0.1 моль/л) на кинетику экзоосмоса электролитов из корней 7-дневных проростков ячменя (Огородникова, Кантор, 2007). Растения предварительно инкубировали на растворах МФК 3 и 17 ч. Для опыта отбирали 3–4 усредненных пробы корней по 0.25–0.40 г сырой массы и помещали в дистиллированную воду. Выход электролитов в дистиллированную воду из корней растений определяли на кондуктометре INOLAB течение 3 ч, показания снимали каждые 10 мин. Для каждой точки рассчитывали процент выхода электролитов от полного выхода, оцениваемого по электропроводности вытяжки после разрушения мембран кипячением.

Процесс выхода электролитов из растительной ткани хорошо описывается суммой нескольких линейных диффузионных процессов, каждый из которых характеризуется временем задержки начала от момента погружения образца в дистиллированную воду, постоянной времени диффузионного процесса и его интенсивностью (табл. 35).

Инкубация растений на растворах МФК приводила к увеличению выхода электролитов из корней. Растения, выдерживаемые на растворе МФК в течение 3 ч, существенно отличались от контрольных по кинетике экзоосмоса электролитов. В течение первых 30 мин экс-

**Кинетика экзоосмоса электролитов из корней растений ячменя
в присутствии метилфосфоновой кислоты (0,1 моль/л)**

Характеристики процессов	Процессы		
	1	2	3
<i>Контроль (вода)</i>			
Интенсивность, %	8.51±2.14	2.95±0.59	6.0±1.71
Задержка, мин	0	38.20±1.09	62.77±1.76
Постоянная времени, мин	11.76 ±0.70	6.82±2.14	59.93±17.41
<i>МФК (3 ч инкубации)</i>			
Интенсивность, %	27.12±2.60	7.12±0.62	2.18±0.19
Задержка, мин	0	35.35±1.95	100.0±0.001
Постоянная времени, мин	11.09±2.38	31.46±0.45	15.15±0.01
<i>МФК (17 ч инкубации)</i>			
Интенсивность, %	28.49±1.14	—	—
Задержка, мин	0	—	—
Постоянная времени, мин	68.84±3.03	—	—

позиции опытных растений в дистиллированную воду (первый процесс) выходило в 3 раза больше электролитов, по сравнению с контрольными растениями, что, по-видимому, связано с выделением в раствор МФК из свободного клеточного пространства и клеточного сока со срезов. Возрастание интенсивности второго процесса, по сравнению с контролем, возможно, связано с повреждением клеточных структур и усилением выхода электролитов из метаболического пространства (симпласта). Увеличение выхода электролитов свидетельствует о нарушении барьерных функций клеточных мембран и способности удерживать вещества, находящиеся в клетке. Нарушение целостности мембран может происходить в результате окислительной деструкции мембранных липидов при ПОЛ, активация которого происходит под действием МФК.

Длительная инкубация растений (17 ч) на растворе МФК вызвала необратимые повреждения. При погружении в дистиллированную воду корней опытных растений был выявлен только один диффузионный процесс, связанный с выходом электролитов из клеток в результате разрушения клеточных мембран (протечка мембран) под действием МФК.

Изменения кинетики экзоосмоса электролитов и активности перекисного окисления липидов в растительных тканях свидетельствуют о повреждающем действии МФК на клеточные мембраны. Воз-

Рис. 43. Схема стрессорного действия метилфосфоновой кислоты на растения

можно, МФК не оказывает прямого действия на мембранные липиды, но инициирует окислительные процессы, в результате которых происходит окислительная деградация клеточных мембран.

В целом, проведенные эксперименты показали, что метилфосфоновая кислота в сравнительно низких концентрациях оказывает существенное токсическое действие на процессы жизнедеятельности растений – рост,

накопление биомассы, фотосинтез, дыхание и тепловыделение. МФК вызывает повреждения листьев, нарушения фотосинтетического аппарата, оказывает выраженные эффекты на корневую систему, что свидетельствует о системном действии кислоты. Под влиянием МФК изменяется дыхательная активность растений, скорость тепловыделения, возрастает активность окислительных процессов, усиливается выход электролитов из тканей, вследствие нарушения барьерных функций клеточных мембран. Другими словами, МФК в сравнительно низких концентрациях (0.001–0.1 моль/л) оказывает комплексное воздействие на растительный организм.

На основе полученных данных можно представить следующую схему действия МФК (рис. 43). Даже при однократном воздействии МФК вызывает увеличение содержания АФК в тканях растений (окислительный стресс), о чем говорит возрастание активности перекисного окисления липидов. Избыточная генерация АФК приводит к снижению функциональной активности белков, повреждению клеточных структур и нарушению интенсивности обменных реакций. Нарушение метаболизма приводит к изменению дыхательной активности и тепловыделения растений, обработанных МФК. Снижение содержания хлорофиллов связано с ингибированием МФК ферментов их биосинтеза. Нарушение метаболизма вызывает угнетение роста и снижение биомассы опытных растений. Продолжительное действие МФК при выращивании на питательном растворе с добавлением МФК и(или) обработка растений МФК в концентрациях 0.1 моль/л и выше вызывают необратимые повреждения (обра-



зование на листьях некрозов, засыхание и отмирание листьев, верхушечных почек). В случае, когда сила действия стресс-фактора (МФК) превышает адаптивные возможности организма, наблюдается гибель растений.

4.3. ВЛИЯНИЕ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЧВ

Биологическая активность почвы характеризуется сложным комплексом показателей: биомассой почвенных микроорганизмов, составом сообщества микроорганизмов, их ферментативной активностью и «дыханием» почвы. В связи с тем, что основным источником ферментов в почвах являются живые организмы, ферментативная активность почв – один из важных критериев ее биологической активности, раскрывающей биохимические механизмы превращений вещества и энергии, происходящих в педоценозах.

Активность почвенных ферментов служит показателем как почвенного плодородия, так и его изменений в результате антропогенного воздействия. Известно, что поллютанты (гербициды, нефть, тяжелые металлы) вызывают нарушение ферментативной активности почв (Блиев, 1983; Наплекова, Булавко, 1983; Колесников и др., 2000).

Ферментный комплекс почвы по составу и состоянию очень гетерогенен и состоит преимущественно из иммобилизованных (связанных с почвенными компонентами) ферментов, которые представлены прижизненно выделяемыми внеклеточными ферментами микроорганизмов и корневой системы растений, внутриклеточными ферментами разрушающихся остатков живых организмов (Сзги, 1983; Хазиев, 1990). В почве ферменты участвуют в основных звеньях процессов почвообразования: синтезе и распаде гумуса, гидролизе органических соединений, минерализации остатков высших растений и микроорганизмов, окислительно-восстановительных процессах и др. Поэтому при оценке ферментативной активности почв нельзя ограничиваться определением активности только одного какого-либо фермента. Рекомендуется одновременно определять активность нескольких ферментов, относящихся к различным классам (Тейт, 1991).

Наиболее часто для оценки ферментативной активности почв используют определение показателей каталазной и инвертазной активности.

Нами были проведены модельные опыты по изучению влияния метилфосфоновой кислоты на ферментативную активность почв.

Таблица 36

Характеристика почвенных образцов, использованных для изучения влияния метилфосфоновой кислоты на ферментативную активность почв

Тип почвы	Горизонт	Глубина взятия образца, см	Содержание органического углерода $C_{орг}$, %	pH (H_2O)
Аллювиальная дерновая	Гумусоаккумулятивный A_1	3–10 см	2.99	5.04
Пахотная подзолистая	Пахотный $A_{пах}$	0–10 см	3.45	7.03

Таблица 37

Изменение активности каталазы (O_2 см³/г почвы) в аллювиальной дерновой почве под действием метилфосфоновой кислоты

День инкубации	Контроль (вода)	МФК, моль/л	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	12.93±2.68	12.93±3.37	13.13±0.76
5	10.77±1.31	10.40±1.27	11.23±0.31
10	6.20±0.57	6.83±0.72	6.10±0.52
20	2.80±0.42	3.83±0.55	4.75±0.49*
30	4.10±0.14	4.23±0.40	4.20±0.26
45	3.05±0.07	2.05±0.35*	3.95±0.07*

Эксперимент проводили в лабораторных условиях на образцах двух типов почв: аллювиальной дерновой и пахотной подзолистой (дерново-подзолистой). Данные типы почв широко распространены на территории вблизи объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский» (Ашихмина, 2002). Характеристики почвенных образцов представлены в табл. 36.

Почвенные образцы инкубировали в присутствии разных доз МФК ($5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при температуре 25 °С в течение 2–45 сут. Активность инвертазы и каталазы определяли по (Звягинцев, 1980).

Активность каталазы в контрольных опытных образцах почвы сильно снижалась с течением времени (табл. 37). На 20-й и 45-й день инкубации активность каталазы в присутствии МФК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л была достоверно выше контрольного уровня. Снижение активности фермента (на 33 %) по сравнению с контролем отмечали на 45-й день инкубации в опыте с МФК $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Активность инвертазы в опытных образцах была на уровне контроля почти при всех сроках инкубации (табл. 38). В целом, актив-

Таблица 38

Изменение активности инвертазы (мг глюкозы за 24 ч/г почвы) в аллювиальной дерновой почве под действием метилфосфоновой кислоты

День инкубации	Контроль (вода)	МФК, моль/л	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	4.28 ± 0.15	4.40 ± 0.26	4.45 ± 0.17
5	4.17 ± 0.13	3.99 ± 0.17	4.17 ± 0.2
10	3.96 ± 0.08	4.02 ± 0.11	4.07 ± 0.04
20	3.22 ± 0.25	3.35 ± 0.05	2.92 ± 0.21
30	3.81 ± 0.14	4.17 ± 0.14	4.06 ± 0.16
45	3.30 ± 0.03	3.21 ± 0.03	3.26 ± 0.28

Таблица 39

Изменение активности каталазы (O_2 см³/г почвы) в пахотной подзолистой почве под действием метилфосфоновой кислоты

День инкубации	Контроль (вода)	МФК, моль/л	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	1.85 ± 0.35	1.45 ± 0.07	1.73 ± 0.21
5	2.67 ± 0.32	$3.80 \pm 0.42^*$	$4.50 \pm 0.42^*$
10	2.55 ± 0.65	2.95 ± 0.49	2.20 ± 0.57
20	3.45 ± 0.35	$2.25 \pm 0.35^*$	$0.95 \pm 0.07^*$
30	2.85 ± 0.21	2.70 ± 0.80	3.07 ± 0.68
45	2.0 ± 0.28	$1.10 \pm 0.14^*$	$1.25 \pm 0.07^*$

ность инвертазы в почвенных образцах с течением времени снижалась, но не столь значительно, как в случае с каталазой.

На общем фоне снижения активности инвертазы и каталазы в контрольных и опытных образцах выявлен волнообразный характер динамики ферментов. На 20-й день отмечали максимальное снижение активности ферментов. Небольшое усиление активности происходило на 30-й день инкубации. На 45-й день опыта активность вновь снижалась.

В присутствии МФК изменялась активность каталазы и в пахотной подзолистой почве (табл. 39). При этом динамика была сходной при разных концентрациях МФК $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($r = 0.82$). На 5-й день инкубации активность фермента в опытных образцах была выше, чем в контроле, а на 20-й и 45-й день после внесения МФК происходило снижение активности каталазы. Различия в активности каталазы по сравнению с контролем были достоверны при

Изменение активности инвертазы (мг глюкозы за 24 ч/г почвы) в пахотной подзолистой почве под действием метилфосфоновой кислоты

День инкубации	Контроль (вода)	МФК, моль/л	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	1.58 ± 0.27	1.56 ± 0.06	1.30 ± 0.14
5	1.03 ± 0.10	1.12 ± 0.03	1.09 ± 0.03
10	1.53 ± 0.20	1.53 ± 0.25	1.58 ± 0.21
20	1.46 ± 0.20	1.68 ± 0.19	1.60 ± 0.16
30	0.96 ± 0.09	$1.23 \pm 0.07^*$	1.21 ± 0.12
45	1.28 ± 0.02	1.24 ± 0.08	1.47 ± 0.16

$p \leq 0.05$. Только на 20-й день опыта отмечали более сильное ингибирование фермента в варианте с МФК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Если рассматривать в динамике активность фермента в контроле и опыте, то в контроле она постепенно увеличивалась к 20-му дню опыта, затем происходило снижение активности каталазы до первоначального уровня. В варианте с МФК отмечали более высокую амплитуду изменения активности каталазы, а также более быструю, по сравнению с контролем, смену фаз активации и ингибирования фермента. Так, в контроле максимум активности каталазы отмечали на 20-й день опыта, в варианте с МФК усиление активности происходило на 5-й день инкубации. Неустойчивый характер активности каталазы в опыте свидетельствует о нарушении почвенной микробиоты под влиянием МФК и может служить косвенным показателем активизации окислительных процессов в почве.

МФК вызывала слабые изменения активности инвертазы в пахотной подзолистой почве (табл. 40). В зависимости от времени инкубации отмечали похожую динамику активности фермента в контроле и опыте. На 5-й день инкубации активность снижалась, затем происходило ее усиление, но к 30-му дню снова наблюдали снижение активности фермента. В присутствии МФК $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ активность инвертазы была выше, чем в контроле, на 20-й и 30-й дни опыта. Повышенный уровень инвертазной активности сохранялся в варианте с МФК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и на 45-й день инкубации.

В аллювиальной дерновой почве изменения активности ферментов были выражены в меньшей степени, по сравнению с пахотной подзолистой почвой. Аллювиальная дерновая почва, не нарушенная хозяйственной деятельностью, характеризуется сбалансированным по всем компонентам стабильным микробиологическим сообществом,

что обуславливает ее устойчивость к действию МФК. В пахотных почвах агроэкологические воздействия, приводящие к изменению физико-химического и биологического состояния почв, оказывают влияние и на активность ферментов. Изменение состава фито- и микробоценозов при сельскохозяйственном использовании почв приводит, с одной стороны, к изменению количества и качества поступающего в почву биогенного материала, а с другой – изменяет характер продуцирования ферментов, в котором принимают участие как растения, так и почвенные микроорганизмы (Хазиев, Гулько, 1991).

В целом, ферменты, относящиеся к различным группам (оксидоредуктазы и гидролазы), отличались по характеру активности и по реакции на действие ксенобиотика. Инвертаза проявляла большую устойчивость к МФК, тогда как каталаза характеризовалась повышенной чувствительностью к МФК. Временная динамика инвертазы в контроле и опыте была сходной. Различия в динамике каталазы в опыте и контроле проявились в высокой амплитуде колебаний и ускорении прохождения фаз возрастания и снижения ее активности. Активность каталазы можно использовать в качестве показателя биологических свойств почв в местах хранения и уничтожения фосфорорганических соединений – фосфонатов.

4.4. РЕАКЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЗМОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ БИОТЕСТИРОВАНИИ, НА ДЕЙСТВИЕ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Химическое загрязнение биосферы оказывает негативное воздействие на живые организмы. Для оценки токсичности окружающей среды наряду с химико-аналитическими используются биоиндикационные методы, основанные на оценке состояния среды с помощью живых объектов. Живые объекты быстро реагируют на изменения, высоко чувствительны и способны воспринимать более низкие концентрации веществ, чем аналитический датчик. Биоиндикация позволяет обнаружить и определить экологически значимые природные и антропогенные нагрузки на основе ответных реакций на них живых организмов непосредственно в среде их обитания.

Биотестирование (bioassay) – процедура установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо от того, какие вещества в каком сочетании вызывают изменения жизненно важных функций у тест-объектов. Для оценки параметров среды используются стандартизированные реакции живых систем (отдельных органов, тканей, клеток или молекул). В орга-

низме, пребывающем контрольное время в условиях загрязнения, происходят изменения физиологических, биохимических, генетических, морфологических или иммунных показателей. Для определения изменений объект извлекается из среды обитания и в лабораторных условиях проводится необходимый анализ. Живой организм может также тестироваться в специальных камерах или на стендах, где создаются условия изучаемого загрязнения (что очень важно для выявления реакций организма на то или иное доминирующее загрязнение или на целый комплекс известных загрязняющих веществ на данной территории обитания) (Биологический контроль..., 2007).

С помощью тест-организмов можно в контролируемых условиях быстро и с минимальными затратами установить степень токсичности разных доз поллютантов, также выявить суммарную токсичность среды, обусловленную химическим и биологическим загрязнением.

Нами изучены ответные реакции различных тест-организмов на действие фосфорорганического ксенобиотика – метилфосфоновой кислоты.

Проведение экотоксикологического анализа осуществлялось в соответствии с методиками, внесенными в Федеральный государственный реестр. Для установления токсичности проб в качестве тест-культур использованы инфузория туфелька *Paramecium caudatum* (ФР. 1.31.2003. 00734) и представитель ветвистоусых ракообразных *Daphnia magna* Straus (ФР.39.1.2001. 00283).

По ответной реакции инфузории туфельки (*Paramecium caudatum*) определена степень токсичности растворов МФК разной концентрации 0.01, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Параметры поведенческой реакции инфузорий определены на приборе «Биотестер» (Позолотина и др., 2006). Критерием токсичности тестируемой пробы является различие в числе клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы в пробе, не содержащей токсических веществ (контроль), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в исследуемой пробе в кювете с токсинами. Индекс токсичности пробы равен соотношению числа клеток инфузорий в верхних зонах кювет контрольной и исследуемой проб. По величине индекса токсичности (T) анализируемые пробы классифицируют на 3 группы:

- допустимая степень токсичности $0 < T < 0.40$;
- умеренная степень токсичности $0.41 < T < 0.70$;
- высокая степень токсичности $T > 0.71$.

Выявлено, что метилфосфоновая кислота в концентрациях 0.01– $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л является высокотоксичной для инфузории туфельки. Более низкая концентрация МФК $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л проявляет умеренную токсичность (табл. 41).

Оценка влияния различных концентраций метилфосфоновой кислоты на биотест – инфузорию туфельку

Концентрация токсиканта, моль/л	Индекс токсичности	Степень токсичности среды
0.01	4.64 ± 1.35	Высокая
$5 \cdot 10^{-3}$	1.92 ± 0.56	—
$5 \cdot 10^{-4}$	0.94 ± 0.27	—
$5 \cdot 10^{-5}$	0.60 ± 0.17	Умеренная

С помощью дафний, как тест-объектов, определено токсическое действие метилфосфоновой кислоты разной концентрации 0.01, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Храбрых и др., 2006). Изучены острая и хроническая токсичность МФК. Критерием острой токсичности исследуемой пробы служит гибель 50 % дафний и более за 94 ч опыта. Показателем хронической токсичности пробы является гибель 20 % дафний и более по сравнению с контролем и достоверное различие численности потомства, полученного от одной взрослой особи. В остром токсическом эксперименте только самая высокая концентрация МФК (0.01 моль/л) вызывала гибель 6.6 % дафний, другие концентрации кислоты не оказывали токсического действия. Следовательно, МФК в диапазоне концентраций 0.01– $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л не оказывает острого токсического действия на тест-объект *Daphnia magna*.

Изучено хроническое токсическое действие МФК в концентрациях $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Опыт продолжался 29 дней, определены показатели смертности и плодовитости дафний по сравнению с контролем. Установлено, что МФК в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывает гибель 27.6 % дафний. Количество потомства от одной самки составило в среднем 1.9 особей, в контроле – 2.67 особей. Полученные различия численности потомства в контроле и опыте (МФК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) не являются статистически достоверными. Более низкие концентрации МФК не оказывали токсического действия на тест-объект *Daphnia magna* в хроническом опыте.

Таким образом, МФК в диапазоне концентраций (0.01– $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) не проявляет острого токсического действия на тест-объект *Daphnia magna*, в хроническом эксперименте МФК в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывает гибель более 20 % особей, что является показателем хронической токсичности.

В последние годы, кроме аттестованных методик с узким спектром тест-организмов, в целях биодиагностики используются почвенные микрофототрофы: водоросли и цианобактерии. При этом

большинство исследований связано с реакцией альго-цианобактериальных комплексов на нефтяное загрязнение (Киреева и др., 2003). Нами изучена реакция комплекса водорослей дерново-подзолистой почвы на воздействие МФК. Почвенные образцы смачивали растворами МФК в концентрациях $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до 60 % от полной влагоемкости почв, при этом содержание МФК составило соответственно 172.8 и 17.28 мг/кг. Показано (Кондакова и др., 2005; Домрачева и др., 2007а), что инкубация почвы с МФК стимулирует размножение фототрофов и способствует реализации их видового потенциала.

Таблица 42

Влияние метилфосфоновой кислоты на структуру наземных альгоцианобактериальных комплексов, %

Вариант: МФК, мг/кг почвы	Водоросли	Цианобактерии
0 (контроль)	97.0	3.0
17.28	56.9	43.1
172.8	25.0	75.0

В ходе аутогенной сукцессии в контрольном варианте выявлено 16 видов водорослей и цианобактерий, а при внесении МФК в дозе 172.8 мг/кг – 21 вид. Особенно многочисленны представители родов *Nostoc* и *Phormidium*. При этом из одинакового первоначального фонда клеток формируются сообщества, различающиеся как по количественному обилию клеток фототрофов, так и по структуре популяций. В контрольном варианте (без внесения МФК) абсолютное доминирование в наземном фототрофном микробсообществе принадлежит одноклеточным зеленым водорослям с незначительной плотностью клеток (около 3000/см²). Наличие в почве МФК стимулирует массовое размножение цианобактерий, способствуя появлению наземных разрастаний («цветение» почвы). Чем выше концентрация МФК, тем выше уровень доминирования цианобактерий в альго-цианобактериальных комплексах (табл. 42).

Массовое развитие цианобактерий в загрязненных почвах дает основание для разработки методов биотестирования и биоремедиации загрязненных почв с использованием устойчивых видов цианобактерий. С этой целью мы использовали один из наиболее толерантных штаммов цианобактерий *Nostoc paludosum*. Данный штамм помещали в водные растворы МФК с концентрациями $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и определяли жизнеспособность клеток по их дегидрогеназной активности с помощью тетразольно-топографического метода (Домрачева и др., 2007б). Установлено, что МФК в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л оказывает сильное токсическое действие на *Nostoc paludosum*, вызывая гибель 90 % клеток, а при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л наступает полная их гибель (табл. 43).

Влияние метилфосфоновой кислоты на жизнеспособность клеток
Nostoc paludosum, %

Концентрация МФК, моль/л	Живые клетки	Мертвые клетки
0 (контроль)	99.04±0.40	0.96±0.40
1·10 ⁻⁴	98.39±1.29	1.61±1.29
1·10 ⁻³	10.0±2.69	90.0±2.65
1·10 ⁻²	0	100

При сравнении токсических эффектов МФК разной концентрации установлено, что тест-организмы отличаются по чувствительности к действию кислоты. Для инфузории туфельки высокотоксична МФК в концентрациях $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, гибель клеток *Nostoc paludosum* вызывают более высокие дозы МФК (0.01– $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Являясь древнейшими организмами планеты, цианобактерии (*Nostoc paludosum*) могут выживать в самых экстремальных условиях среды. Высокая степень их адаптации к ксенобиотикам обеспечивается не только за счет собственного метаболизма, но и во многом определяется деятельностью бактерий-спутников, среди которых отмечены целлюлозоразрушающие, метаногенные, аммонификаторы, деструкторы природных и искусственных полимеров (Галочка, 1999; Заварзин, 2003).

Дафнии характеризуются большей устойчивостью к действию МФК, чем цианобактерии и инфузории. Острого токсического действия на дафний МФК в дозах 0.01– $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л не оказывала. Только в хроническом эксперименте МФК в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывала гибель более 20 % особей.

Для биотестирования часто используют такой показатель, как всхожесть семян и линейный рост проростков. Показано, что семена всхожих растений устойчивее к действию МФК, чем другие тест-организмы (Огородникова и др., 2004). Ингибирование прорастания семян происходило только под действием МФК в дозе 0.1 моль/л. При хроническом действии (выращивании проростков на растворах МФК) нарушение линейного роста отмечали при концентрации раствора МФК $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, для получения объективной оценки степени токсичности природных сред необходимо изучение ответных реакций тест-организмов, относящихся к разным систематическим группам и трофическим уровням, а также разработка новых высокочувствительных методов биотестирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

* * *

Роль растений в биосфере Земли огромна, благодаря их уникальной способности осуществлять фотосинтез. В процессе фотосинтеза происходит накопление органического вещества, используемого другими организмами, и выделение кислорода, без которого невозможно существование большей части биоты. В последнее время загрязнение окружающей среды становится важным внешним фактором, к которому растения эволюционно не приспособлены. Общая поверхность надземной части растений обычно значительно превышает площадь, на которой они произрастают. Благодаря этому растительность, выступая в качестве своеобразного живого фильтра, активно поглощает из воздуха пыль и различные химические загрязнения. Поглощаются растениями и вещества, содержащиеся в почве. Кроме того, загрязняющие вещества могут осаждаться на поверхности листьев, стеблей растений.

В течение всей жизни растительному организму приходится приспособляться к неблагоприятным факторам среды, в том числе к действию поллютантов. Неблагоприятные факторы инициируют развитие у растений каскада реакций, направленных на поддержание жизнедеятельности организма как целостной системы.

На основе анализа собственных оригинальных данных и имеющихся в литературе сведений нами рассмотрены эффекты высокотоксичных поллютантов, таких как фосфорорганические соединения и нитрат ртути (II), на различных уровнях организации растительного организма. Установлено, что присутствие ионов ртути (II) в среде выращивания приводит к уменьшению концентрации белка в тканях растений и увеличению содержания сульфгидрильных групп в белковых молекулах. Снижение содержания цитоплазматических и мембранных белков обусловлено разрушением белковых молекул в результате увеличения активности гидролаз под действием стрессора. Увеличение содержания SH-групп в белковых молекулах способствует детоксикации ионов ртути путем их связывания.

Многие токсиканты инициируют развитие окислительного стресса, что сопровождается увеличением активности антиоксидантных ферментов (каталаза, пероксидаза, супероксиддисмутаза) и содер-

жания органических антиоксидантов. Выявлено, что добавка нитрата ртути в среду выращивания и обработка надземной части растений растворами МФК приводит к увеличению активности пероксидазы. Под действием ртути в побегах ячменя увеличивалась концентрация антиоксидантов – антоцианов.

При высоких дозах токсикантов и(или) продолжительном их воздействии усиливаются процессы перекисного окисления липидов, индикатором которых является накопление малонового диальдегида. Установлено, что под действием нитрата ртути и фосфорорганических соединений снижается содержание фотосинтетических пигментов. Основными причинами служат окислительная деструкция пигментов, повреждение под действием АФК мембран хлоропластов, содержащих большое количество полиненасыщенных жирных кислот, и подавление активности белков – ферментов. Нарушение целостности мембран приводит к изменению барьерных функций, о чем свидетельствует увеличение выхода электролитов из тканей растений, инкубированных на растворах МФК.

Наряду с биохимическими изменениями, под действием токсикантов происходит нарушение направленности и интенсивности основных физиологических процессов (дыхание, тепловыделение, транспирация). Нами показано, что поллютанты вызывали активацию или депрессию дыхания растений. Реакция зависела от вида растений, условий выращивания и концентрации поллютанта. Активацию дыхания и тепловыделения в стрессовых условиях мы связываем с повышением потребления энергии на процессы репарации повреждений. Угнетение энергопластического обмена отражает низкий уровень метаболической активности растений при высокой силе действия стресс-фактора.

Помимо влияния на процессы энергетического обмена, нитрат ртути и фосфорорганические соединения вызывают нарушение водного режима растений. Показано, что глифосат и метилфосфоновая кислота приводят к снижению оводненности тканей и интенсивности транспирации. Нарушение процессов поглощения воды и как следствие снижение транспирации и тургора под влиянием МФК связано с угнетением жизнедеятельности корней и уменьшением числа водных каналов на мембранах корневых клеток. Связывание ионов ртути сульфгидрильными группами в аквапоринах – белках водных мембранных каналов – приводило к нарушению поглощения воды и потере тургора.

Рост служит хорошим индикатором состояния растений, так как интегрирует воздействие стресс-фактора на все процессы и функции растительного организма. Высокая сила стресс-фактора или про-

должительное его действие приводит к нарушению обменных процессов, что проявляется в большинстве случаев в угнетении роста и развития растений. К воздействию ртути и МФК более чувствительными были корни растений, независимо от способа обработки. Сила ответной реакции зависела от дозы токсиканта, условий выращивания и вида растений. Замедление роста и накопления биомассы растений отмечали при действии МФК в дозе ≥ 0.01 моль/л. Глифосат в концентрации $\geq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л вызывал угнетение ростовых процессов и гибель растений. В условиях почвенного питания доза ртути ≥ 10 ПДК оказывала токсический эффект на растения, что проявлялось в нарушении их роста и снижении накопления биомассы. Сходные эффекты отмечали у растений, выращенных на питательном растворе, содержащем ≥ 25 мкмоль/л ртути (II) или 2.5 ПДК.

Значительная доля веществ, загрязняющих природную среду, аккумулируется в почве и из нее поступает в растения. В почве поллютанты адсорбируются почвенными минералами (гидроксидами железа, глинистыми минералами), связываются с органическим веществом почвы, переходят в труднодоступные для растений формы, подвергаются трансформации. Эти процессы приводят к снижению фитотоксичности загрязняющих веществ. При внесении ртути в почву в дозе 10 ПДК симптомы токсичности у растений не проявлялись, тогда как добавка в питательный раствор той же дозы поллютанта оказывала ярко выраженный токсический эффект.

Между содержанием ртути в культурных растениях и концентрацией элемента в почве существует тесная связь. Нами показано, что культурные и дикорастущие растения способны аккумулировать ртуть в количестве, в несколько раз превышающем ее концентрацию в почве. Наибольшее накопление ртути отмечено для растений кресс-салата и пелюшки. Среди дикорастущих растений максимальным содержанием всех ТМ отличались растения малины обыкновенной и щитовника мужского. При содержании ртути в почве 10–50 ПДК в хозяйственно полезной биомассе овощных и кормовых культур накопление ртути значительно превышает допустимые СанПиН 2.3.2.1280-03 нормы. Наибольшее количество ТМ растения накапливают в корнях, служащих барьером на пути проникновения избыточных количеств элементов в наземную часть. Накопление ртути в корнях приводит к их большей восприимчивости к токсическому действию ртути. Небольшая часть дикорастущих видов накапливает некоторые тяжелые металлы преимущественно в листьях. Эти виды относятся к растениям-аккумуляторам, среди них малина обыкновенная (Cu), хвощ лесной (Hg), черемуха обыкновенная (Pb, Mn).

Рост и развитие растений во многом зависит от состава и свойств почв. В корнеобитаемой зоне растений создается специфическая почвенная среда – ризосфера. Ризосферные микроорганизмы выделяют биологически активные вещества – витамины, регуляторы роста, антибиотики, оказывающие влияние на рост растений. Биологическая активность почвы характеризуется сложным комплексом показателей: биомассой почвенных микроорганизмов, составом сообщества микроорганизмов и ферментативной активностью почв. Химическое загрязнение почвы вызывает нарушение биологических свойств почвы. Показано, что МФК приводит к изменению активности почвенной каталазы и инвертазы, что является следствием нарушений в почвенном микробиологическом комплексе.

Ответные реакции растений на действие ртути и фосфорорганических соединений могут быть использованы для биоиндикации загрязнения окружающей среды. Индикацию следует осуществлять на основании регистрации изменения обменных процессов и роста тест-организмов. В опытах с МФК наиболее чувствительными были бобовые растения (пелюшка, чина луговая, клевер луговой, горошек мышиный). В опытах с ртутью – салат сорта Московский парниковый. Эти виды можно рекомендовать для использования при проведении биомониторинга территорий, загрязненных поллютантами.

Однако для получения объективных данных о токсичности среды следует изучать реакции организмов, относящихся к различным систематическим группам. В наших опытах в качестве тест-организмов были использованы семена и проростки культурных растений, синезеленые водоросли и дафнии. Показано, что МФК в концентрациях, оказывающих токсическое действие на растения, вызвала гибель дафний и водорослей.

В заключение следует отметить, что мониторинг биосферы по чувствительным параметрам экосистем позволяет проводить лишь раннее выявление неблагоприятных экологических воздействий, разрабатывать и принимать своевременные рекомендации по ограничению антропогенных нагрузок на экосистемы. Рациональное использование природных ресурсов и эффективные меры по охране окружающей среды возможны только на основе знаний законов природы и их разумного применения. От потребительского отношения к природе человек должен перейти к сотрудничеству с ней и соразмерять свою хозяйственную деятельность с возможностями природы.

Современное человечество является поколением людей, которые впервые смогли оценить в планетарном масштабе, насколько значи-

тельные изменения вносит антропогенная деятельность в функционирование биосферы. По-видимому, мы являемся одновременно и той последней генерацией, которая еще сможет, если не предотвратить, то смягчить последствия глобальных изменений, сформировав и реализовав научно обоснованную стратегию экологически устойчивого развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

* * *

- Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М., 1990. 320 с.
- Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л., 1987. 142 с.
- Арустамов Э.А. Природопользование. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К^о», 2004. 312 с.
- Астафьева Л.С. Экологическая химия. М., 2006. 224 с.
- Ашихмина Т.Я. Методы мониторинга окружающей природной среды // Экология родного края / Под ред. Т.Я. Ашихминой. Киров, 1996. 720 с.
- Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.
- Балахнина Т.И., Кособрых А.А., Иванов А.А., Креславский В.Д. Влияние кадмия на CO_2 -газообмен, переменную флуоресценцию хлорофилла и уровень антиоксидантных ферментов в листьях гороха // Физиология растений, 2005. Т. 52, № 1. С. 21–26.
- Барсукова В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1997. 63 с. (Сер. Экология. Вып. 47).
- Барсукова В.С., Гамзикова О.И., Ван Децин. Реакция пшеницы на присутствие кадмия // Сибирский экологический ж., 1995. № 6. С. 515–521.
- Баскакова С.Ю., Измайлов С.Ф. Регуляция активности глутаминсинтетазы и глутаматдегидрогеназы при гетеротрофном и нитратном питании растений // Физиология растений, 1984. Т. 31, № 6. С. 1113–1119.
- Безносиков В.А. Характеристика азотного цикла в подзолистых почвах // Эколого-физиологические факторы продуктивности культурных растений на Севере. Сыктывкар, 1990. С. 108–116. (Тр. Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 107).
- Белецкая И.П., Новиков С.С. Химическое оружие России: перспективы хранения и уничтожения // Химическое оружие. Экологические проблемы уничтожения. М., 1997. Вып. 1. С. 65–75.
- Беляева А.И., Игошина Т.И. Оценка устойчивости растений к тяжелым металлам в модельном эксперименте (на примере *Triticum Aestivum* L.) // Растительные ресурсы, 2003. № 4. С. 108–118.
- Бингам Ф.Т., Перья Ф.Д., Джерелл У.М. Токсичность металлов в сельскохозяйственных культурах // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. М.: Мир, 1993. С. 69–130.
- Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Под ред. О.П. Мелеховой и др. М., 2007. 288 с.
- Биологический энциклопедический словарь. М., 1989. 661 с.
- Битюцкий Н.П. Микроэлементы и растения. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 1999. 232 с.
- Блиев Ю.К. Действие глифосата на минерализацию органических веществ и ферментативную активность дерново-подзолистых почв // Почвоведение, 1983. № 4. С. 74–90.
- Блехман Г.И., Шеламова Н.П. Синтез и распад макромолекул в условиях стресса // Успехи современной биологии, 1992. Т. 112, № 2. С. 281.

- Буравцев В.Н., Крылова Н.П. Современные технологические схемы фиторемедиации загрязненных почв // Сельскохозяйственная биология, 2005. № 5. С. 67–74.
- Бурдин К.С., Полякова Е.Е. Металлотионины, их строение и функции // Успехи современной биологии, 1987. Т. 103. С. 390–400.
- Бурков Н.А. Прикладная экология. Киров, 2005. 272 с.
- Бутовский Р.О. Проблемы химического загрязнения почв и грунтовых вод в странах Европейского Союза // Агрохимия, 2004. № 3. С. 74–81.
- Бутовский Р.О. Тяжелые металлы как техногенные химические загрязнители и их токсичность для почвенных беспозвоночных животных // Агрохимия, 2005. № 4. С. 73–91.
- Вальтер О.А., Пиневиц Л.М., Варасова Н.Н. Практикум по физиологии растений с основами биохимии. Л., 1957. 341 с.
- Василевский С.В., Киреев А.Ф., Рыбальченко И.В., Суворкин В.Н. Масс-спектрометрическая идентификация силилированных производных алкилфосфоновых, алкилтиофосфоновых и диалкиламидофосфорных кислот // Журн. аналит. хим., 2002. Т. 57, № 6. С. 597–604.
- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., 1967. 374 с.
- Вигдорovich В.И., Габелко Н.В. Техногенные системы и экологический риск. Тамбов, 2004. 212 с.
- Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.
- Воскресенская О.Л., Аксенова В.А. Влияние избытка цинка на динамику формирования циангидрезистентного дыхания в корнях овса // Регуляция ферментативной активности у растений. Горький, 1990. С. 78–82.
- Галиулин Р.В., Галиulina Р.А., Возняк В.М. Фитоэкстракция меди и никеля из загрязненного выщелоченного чернозема // Агрохимия, 2004. № 12. С. 36–40.
- Галстян А.Ш. Об устойчивости ферментов почв // Почвоведение, 1982. № 4. С. 108–110.
- Гамзикова О.И., Барсукова В.С. Изменение устойчивости пшеницы к тяжелым металлам // Докл. РАСХН, 1996. № 2. С. 13–15.
- Гапочка Л.Д. Популяционные аспекты устойчивости цианобактерий и микроводорослей к токсическому фактору: Автореф. дис. ... докт. биол. наук в форме научного доклада. М., 1999. 64 с.
- Гармаш Е.В., Блажкевич М.В., Хозяинова М.Г. Морфофизиологические реакции растений на действие кадмия при разных температурах // Актуальные проблемы биологии и экологии: Матер. докл. XV Коми респ. молодеж. науч. конф., Т. II: XI молодеж. науч. конф. Ин-та биол. Коми ИЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2004. С. 58–59.
- Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. М.: Мир, 2005. 296 с.
- Головки Т.К. Дыхание растений (физиологические аспекты). СПб.: Наука, 1999. 204 с.
- Головки Т.К., Родина Н.А., Куренкова С.В., Табаленкова Г.Н. Ячмень на севере (селекционно-генетические и физиолого-биохимические основы продуктивности). Екатеринбург, 2004. 156 с.
- Гальдфельд М.Г., Карапетян Н.В. Физико-химические основы действия гербицидов / Итоги науки и техники. Биологическая химия. Т. 30. М., 1989. 164 с.
- Гринин А.С., Новиков В.И. Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка. М., 2002. 336 с.
- Гуральчук Ж.З., Гудков І.М. Фіторе mediaція та її роль в очищенні ґрунтів від важких металів та радіонуклідів // Физиология и биохимия культурных растений, 2005. Т. 37, № 5. С. 371–383.

- Гуральчук Ж.З. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам // Физиология и биохимия культурных растений, 1994. Т. 26. С. 107–117.
- Деву С.Д., Прасад М.Н. Антиокислительная активность растений *Brassica juncea*, подвергнутых действию высоких концентраций меди // Физиология растений, 2005. Т. 52, № 2. С. 233–237.
- Демидчик В.В., Соколик А.И., Юрин В.М. Токсичность избытка меди и толерантность к нему растений // Успехи современной биологии, 2001. Т. 121, № 5. С. 511–525.
- Добровольский В.В. Основы биохимии. М., 2003. 400 с.
- Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю. и др. Альго-цианобактериальные комплексы в диагностике состояния почвы, загрязненной свинцом и метилфосфоновой кислотой // Современные проблемы загрязнения почв: Матер. II Междунар. науч. конф. М., 2007. Т. 2. С. 341–343.
- Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Ашихмина Т.Я. и др. Дуализм цианобактерий как тест-организмов, зависимый от их титра // Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития: Матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. Киров, 2007. Т. 2. С. 133–135.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 544 с.
- Дороздов С.Н., Курец В.К. Некоторые аспекты экологической физиологии растений. Петрозаводск, 2003. 172 с.
- Душенков В.М., Раскин И. Фиторемедиация: зеленая революция в экологии // Химия и жизнь XXI век, 1999. № 11–12. С. 48–49.
- Жемчужин С.Г. Биодegradация пестицидов и родственных контаминантов окружающей среды // Агрохимия, 2002. № 9. С. 76–91.
- Жемчужин С.Г. Глифосат и методы его анализа // Агрохимия, 1985. № 1. С. 121–126.
- Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. 348 с.
- Запратов М.Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
- Захаренко В.А. Гербициды. М., 1990. 204 с.
- Захаренко В.А., Мельников Н.Н. Пестициды в современном мире // Агрохимия, 1996. № 1. С. 100–108.
- Заякина О.В., Заякин В.В., Шевелуха В.С. Использование в модельных опытах глифосата как ингибитора биосинтеза ауксина в растениях // IV Съезд Общества физиологов растений России: Тез. докл. М., 1999. Т. 2. С. 649.
- Звягинцев Д.Г., Асеева И.В., Бабьева И.П., Мирчик Т.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М., 1980. 224 с.
- Иванов В.Б., Быстров Е.И., Серегин И.В. Сравнение влияния тяжелых металлов в связи с проблемой специфичности и избирательности их действия // Физиология растений, 2003. Т. 50, № 3. С. 445–454.
- Иванов В.П., Глазун И.Н., Нартон Д.И. и др. Состояние лесных экосистем в районе арсенала химического оружия на территории Брянской области // Стационарные лесозоологические исследования: методы, итоги, перспективы: Матер. тез. докл. Сыктывкар, 2003. С. 68.
- Игошина Т.И., Косицин А.В. Устойчивость к свинцу карбоангидразы *Melica nutans* (Роасеас) // Ботанический ж., 1990. № 8. С. 1144–1150.
- Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение. Новосибирск, 1991. 151 с.
- Ильин В.Б. К оценке массопотока тяжелых металлов в системе почва – сельскохозяйственная культура // Агрохимия, 2006. № 3. С. 52–59.
- Ионенко И.Ф., Анисимов А.В., Раманов А.В. Влияние водного стресса и хлорида ртути на трансляционную диффузию воды в корнях проростков кукурузы // Физиология растений, 2003. Т. 50, № 1. С. 88–93.

- Ионенко И.Ф., Головки Т.К., Анисимов А.В. Влияние метилфосфоновой кислоты на диффузионный транспорт воды в корнях кукурузы: исследование методом спин-эхо ЯМР // Проблемы сельского хозяйства. Калининград, 2005. С. 165–172.
- Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию. СПб., 1999. 144 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
- Казначеев С.В., Дарьянин В.Д. Воздействие ртути и ее соединений на организм человека в экологических системах // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: аналитический обзор. Новосибирск, 1989. Т. 2. С. 122–146.
- Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф., Титов А.Ф., Таланов А.В. Влияние свинца на фотосинтетический аппарат однолетних злаков // Изв. РАН. Сер. биол., 2005. № 2. С. 184–188.
- Кайбияйнен Л.К., Софронова Г.И., Балондинский В.К. Влияние токичных поллютантов на дыхание хвои и побегов сосны обыкновенной // Экология, 1998. № 1. С. 23–27.
- Кайбияйнен Л.К., Хари П., Софронова Г.И., Балондинский В.К. CO₂-газообмен in vivo – тест состояния растения при длительном воздействии токсических поллютантов // Физиология растений, 1994. Т. 41, № 5. С. 788–793.
- Капитанов А.Б., Пименов А.М. Каротиноиды как антиоксидантные модуляторы клеточного метаболизма // Усп. соврем. биол., 1996. Т. 116, № 2. С. 179–190.
- Капралов А.А., Донченко Г.В., Петрова Г.В. Роль витамина Е в процессах функционирования клетки. Антиоксидантные и неантиоксидантные механизмы // Усп. соврем. биол., 2003. Т. 123, № 6. С. 573–589.
- Квеситадзе Г.И., Хатисашвили Г.А., Садунишвили Т.А., Евстигнеева З.Г. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях. М.: Наука, 2005. 199 с.
- Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.
- Киреева Н.А., Кузьямтов Г.Г., Водопьянов В.В. Фитотоксичность антропогенно загрязненных почв. Уфа: Гилем, 2003. 266 с.
- Коваль С.Ф. Исследование свойств клеточных мембран и устойчивости растений по вымываемости электролитов // Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1974. № 15, вып. 3. С. 151–167.
- Ковда В.А., Золотарева Б.И., Скрипчинский И.И. О биологической реакции растений на тяжелые металлы в среде // Докл. АН СССР, 1979. Т. 247, № 3. С. 766–768.
- Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами. Ростов-на-Дону, 2000. 232 с.
- Кондакова Л.В., Дамрачева Л.И., Огородникова С.Ю., Ашихмина Т.Я. Инварианты организации фототрофных микробных сообществ дерново-подзолистой почвы при действии метилфосфоновой кислоты // Актуальные проблемы регионального экологического мониторинга: Матер. Всерос. науч. школы. Киров, 2005. С. 62–65.
- Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
- Коробкин В. И., Передельский Л. В. Экология. Ростов-на-Дону: Феникс, 2001. 575 с.
- Косицин А.В., Алексеева-Попова Н.В. Действие тяжелых металлов на растения и механизмы металлоустойчивости // Растения в экстремальных условиях минерального питания / Под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой. Л.: Наука, 1983. С. 5–21.
- Костюк В.И., Вихман М.И., Кашулин П.А. и др. Влияние избыточных доз меди на фотосинтетический аппарат растений овса // Агрохимия, 2005. № 12. С. 51–58.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 2. 494 с.

- Крейцберг О.Э., Романовская О.И., Павулина Д.А. Динамика поступления и разложения 2-хлортилфосфоновой кислоты в растениях озимой ржи // Физиология растений, 1984. Т. 31, № 5. С. 921–927.
- Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде: Распространение, образование в природе, методы определения. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 81 с. (Экология; Вып. 59).
- Куценко С.А. Основы токсикологии. СПб., 2002. 720 с.
- Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск, 2000. 222 с.
- Лукацкий А.С. Холодовое повреждение теплолюбивых растений и окислительный стресс. Саранск, 2002. 208 с.
- Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М., 2004. 323 с.
- Малева М.Г., Некрасова Г.Ф. Содержание пигментов как тест-показатель действия тяжелых металлов на высшие водные растения // Ученые записки Нижнетагильской государственной социально-педагогической академии. Нижний Тагил, 2004. С. 167–172.
- Мартин Р. Бионеорганическая химия токсичных металлов // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. М.: Мир, 1993. С. 25–61.
- Мартыненко В.И., Промоненков В.К., Кукаленко С.С. Пестициды: справочник. М., 1992. 368 с.
- Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М., 1987. 712 с.
- Мельников Н.Н., Новожилков К.В., Пылова Т.Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник. М., 1980. 288 с.
- Меннингс У.Д., Федер У.А. Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений. Л.: Гидрометеониздат, 1985. 144 с.
- Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К. Антиоксиданты и ингибиторы радикальных окислительных процессов // Усп. соврем. биол., 1993. Т. 113, № 4. С. 442–455.
- Мерзязк М.Н. Активированный кислород и окислительные процессы в мембранах растительной клетки // Итоги науки и техники. ВИИТИ. Сер. Физиология растений Т. 6. М., 1989. С. 1–168.
- Метилртуть (гигиенические критерии состояния окружающей среды, 101). Женева: ВОЗ, 1993. 124 с.
- Методика выполнения измерения массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С. М.: 2000. 12 с.
- Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: 1998. 16 с.
- Минеев В.Г., Тришина Т.А., Алексеев А.А. Распределение ртути и ее соединений в биосфере // Агрохимия, 1983. № 1. С. 122–132.
- Минибаева Ф.В., Гордон Л.Х. Продукция супероксида и активность висклеточной пероксидазы в растительных тканях при стрессе // Физиология растений, 2003. Т. 50, № 3. С. 459–464.
- Муравьева Д.А., Бубенчикова В.Н., Беляков В.В. Спектрофотометрическое определение суммы антоцианов в цветках василька синего // Фармакология, 1987. Т. 36. С. 28–29.
- Небел Б. Наука об окружающей среде. М.: Мир, 1993. Т. 1. 424 с.
- Наплекова Н.Н., Булавко Г.И. Ферментативная активность почв, загрязненных соединениями свинца // Почвоведение, 1983. № 7. С. 35–40.
- Никандров В.В. Неорганические полупроводники в биологических системах: биосинтез, свойства и фотохимическая активность // Успехи биологической химии, 2000. Т. 40. С. 357–396.

- Никаноров А.М., Хоружая Т.А. Экология. М., 2000. 304 с.
- Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П. Экология. М., 2003. 624 с.
- Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М., 1971. 352 с.
- О состоянии окружающей природной среды Кировской области в 2005 году / Под ред. В.П. Пересторонина. Киров, 2006. 152 с.
- Огородникова С.Ю. Влияние низких концентраций метилфосфоновой кислоты на морфофизиологические характеристики ячменя // Актуальные проблемы биологии и экологии: Матер. X молодеж. науч. конф. Сыктывкар, 2003. С. 162–164.
- Огородникова С.Ю., Головки Т.К. Действие низких концентраций метилфосфоновой кислоты на проростки пелюшки // Агрохимический вестник, 2004. № 3. С. 26–27.
- Огородникова С.Ю., Головки Т.К. Влияние метилфосфоновой кислоты на растения пелюшки // Агрохимия, 2005. № 4. С. 37–41.
- Огородникова С.Ю., Кантор Г.Я. Кинетика экзосмоса электролитов у проростков ячменя под действием стресс-факторов // Современная физиология растений: от молекул до экосистем: Матер. Междунар. конф. В 3 ч. Сыктывкар, 2007. Часть 2. С. 299–301.
- Огородникова С.Ю., Головки Т.К., Ашихмина Т.Я. Реакции растений на фосфорорганический ксенобиотик метилфосфоновую кислоту. Сыктывкар, 2004. 24 с. (Науч. докл. Коми НЦ УрО РАН. Вып. 464).
- Огородникова С.Ю., Головки Т.К., Ашихмина Т.Я. Реакции растений на действие метилфосфоновой кислоты // Теоретическая и прикладная экология, 2007. № 1. С. 78–83.
- Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
- Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
- Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах // Соросовский образовательный журнал, 1998. № 1. С. 61–68.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
- Паханова В.М. Основные положения современной теории стресса и неспецифический адаптационный синдром у растений // Цитология, 1995. Т. 37. Вып. 1/2. С. 66.
- Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно допустимых химических веществ в почве № 6229–91. Утв. МЗ СССР 19.11.1991.
- Плеханова В.А. Взаимозависимая транслокация кадмия и цинка в растениях озимой пшеницы в гидроронной культуре // Агрохимия, 2006. № 4. С. 72–77.
- Пестициды в экосистемах: проблемы и перспективы. Новосибирск, 1994. 142 с. (Сер. Экология. Вып. 33)
- Петросян В.С. Загрязнение ртутью: причины и последствия // Экология и промышленность России, 1999. № 12. С. 42–45.
- Подашевка О.А., Рахманкулова З.Ф., Федяев В.В., Усманов И.Ю. Оценка устойчивости растений рода *Calendula* L. к повышенному содержанию тяжелых металлов на уровне составляющих дыхательного обмена // Итоги биологических исследований: Сб. науч. тр. Вып. 7. Уфа, 2001. С. 56.
- Позолотина М.А., Панфилова И.В., Шулятьева Н.А., Ашихмина Т.Я. Изучение хемотаксической реакции тест-объекта инфузории по метилфосфоновой кислоте // Экология родного края: проблемы и пути их решения: Матер. I област. науч.-практ. конф. молодежи. Киров, 2006. С. 142.
- Прасад М.Н. Практическое использование растений для восстановления экосистем, загрязненных металлами // Физиология растений, 2003. Т. 50, № 5. С. 764–780.
- Пурдела Д., Выхлану Р. Химия органических соединений фосфора. М., 1972. 524 с.

- Ракитин Ю.В. Химические регуляторы жизнедеятельности растений. Избранные труды. М.: Наука, 1983. 264 с.
- Ревич Б.А. «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровье населения в городах России // Россия в окружающем мире: 2006 / Под ред. Н.Н. Марфенина, С.А. Степанова. М., 2007. С. 108–148 с.
- Реймерс Н.Ф. Природопользование: Словарь-справочник. М., 1990. 637 с.
- Ртуть. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Женева, 1979. 150 с.
- Ртуть: экологические аспекты применения (гигиенические критерии состояния окружающей среды). Женева, 1992. 127 с.
- Рухляда Н.Н. Физико-химические свойства органических токсикантов и их поведение в окружающей среде. Обнинск, 1998. 78 с.
- Саванина Я.В., Лебедева А.Ф., Барский Е.Л. Значение глутатионовой системы в накоплении и детоксикации тяжелых металлов в клетках цианобактерий и микроводорослей // Вестн. МГУ. Сер. 16. Биология, 2003. № 3. С. 29–37.
- Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Кузнецова Т.А. и др. Исследование продуктов превращения фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии масс-спектрометрии // Рос. хим. ж., 2002. Т. 46, № 6. С. 82–91.
- Савич И.М. Peroксидазы стрессовые белки растений // Успехи современной биологии, 1989. Т. 107, № 3. С. 406–416.
- Сапожников Д.И., Маслова Т.Г., Попова О.Ф. и др. Метод фиксации и хранения листьев для количественного определения пигментов пластид // Ботанический ж., 1978. Т. 63, № 11. С. 1586–1592.
- Селье Г. Концепция стресса. Новое о гормонах и механизмах их действия. Киев, 1977. 22 с.
- Семихатова О.А. Энергетика дыхания растений в норме и при экологическом стрессе. Л.: Паука, 1990. 72 с.
- Семихатова О.А. Дыхание поддержания и адаптация растений // Физиология растений, 1995. Т. 42, № 2. С. 312–319.
- Серегин И.В. Фитохелатины и их роль в детоксикации кадмия у высших растений // Успехи биологической химии, 2001. Т. 41. С. 283–300.
- Серегин И.В., Иванов В.Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения // Физиология растений, 2001. Т. 48, № 4. С. 606–630.
- Серегин И.В., Кожевникова А.Д. Распределение кадмия, свинца, никеля и стронция в набухающих зерновках кукурузы // Физиология растений, 2005. Т. 52, № 4. С. 635–640.
- Серегин И.В., Кожевникова А.Д. Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения // Физиология растений, 2006. Т. 53, № 2. С. 285–308.
- Серегин И.В., Кожевникова А.Д., Казкина Е.М., Иванов В.Б. Токсическое действие и распределение никеля в корнях кукурузы // Физиология растений, 2003. Т. 50, № 5. С. 793–800.
- Серегин И.В., Шпигун Л.К., Иванов В.Б. Распределение и токсическое действие кадмия и свинца на корни кукурузы // Физиология растений, 2004. Т. 51, № 4. С. 582–591.
- Сищиков Д.В., Гришко В.М. Функціонування глутатіонзалежної антиоксидантної системи у гороху, сої та кукурудзи за дії сполук кадмію // Физиология и биохимия культурных растений, 2004. Т. 36, № 6. С. 503–509.
- Скугорева С.Г., Головки Т.К. Эффекты нитрата ртути (II) на рост и метаболизм салата и редиса // Агрохимия, 2007. № 2. С. 66–71.

- Скугорева С.Г., Головки Т.К. Динамика содержания ртути в системе почва–растение (на примере пелюшки) // *Агрохимия*, 2007. № 5. С. 85–88.
- Скугорева С.Г., Головки Т.К., Ашихмина Т.Я. Фитотоксичность ртути для культурных растений. Сыктывкар, 2006. 20 с. (Науч. докл. Коми НЦ УрО РАН. Вып. 486).
- Смирнов В.А., Двуреченская С.Я., Юферова Е.Ю. Проблема метилирования ртути в донных осадках и в толще воды // *Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах*. Новосибирск, 1989. С. 141–155.
- Смирнов Ю.В. Активность полифенолоксидазы у растений *Helianthus annuus* L. (Compositae) при обогащении среды микроэлементами // *Ботанический ж.*, 1978. Т. 63, № 10. С. 440–446.
- Соболев А.С., Мельничук Ю.П., Калинин Ф.Л. Адаптация растений к ингибирующему действию кадмия // *Физиология и биохимия культурных растений*, 1982. Т. 14, № 1. С. 84–88.
- Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Вып. 6. М., 2002. 378 с.
- Степановских А.С. Прикладная экология: охрана окружающей среды. М., 2003. 751 с.
- Сулейманов И.Г. Методика определения потери воды растением // *Роль компонентов протоплазмы в водообмене растений*. Казань, 1972. С. 61–65.
- Сэги И. Методы почвенной микробиологии. М., 1983. 296 с.
- Тарчевский И.А. Катаболизм и стресс у растений // 52-е Тимирязевские чтения. М.: Наука, 1993. 80 с.
- Тейт Р. Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991. 400 с.
- Телищенко М.М., Остроумов С.А. Введение в проблемы биохимической экологии. М.: Мир, 1982. 420 с.
- Терек О.И., Терек Е.В. Совместное влияние высокой температуры и ионов свинца на полипептидный состав цитозольных белков меристематических клеток кукурузы // *Физиология и биохимия культурных растений*, 2004. Т. 36, № 6. С. 495–502.
- Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 281 с.
- Титов А.Ф., Таланова В.В., Боева И.П. и др. Влияние ионов свинца на рост проростков пшеницы, ячменя и огурца // *Физиология растений*, 1995. Т. 42, № 3. С. 457–462.
- Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам / Отв. редактор И.Н. Немова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 172 с.
- Титов А.Ф., Таланова В.В., Лайдинен Г.Ф., Казнина Н.М. Влияние тяжелых металлов на растения: эколого-физиологические аспекты / Наземные и водные экосистемы северной Европы: управление и охрана: Матер. Междунар. конф., посв. 50-летию ИБ Карельского НЦ РАН. Петрозаводск, 2003. С. 152–157.
- Тахвер А.К., Мядаджорк У.В. Взаимодействие фитохрома и синего цвета в фоторегуляции образования антоцианов в проростках гречихи // *Физиология растений*, 1984. Т. 31, № 6. С. 1071–1076.
- Трахтенберг И.М., Иванова Л.А. Современные представления о воздействии ртути на клеточные мембраны // *Гигиена и санитария*, 1984. № 5. С. 59–63.
- Трахтенберг И.М., Коршунов М.Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). Киев, 1990. 232 с.
- Третьяков И.Н., Кошкин Е.И., Макрушин И.М. и др. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений. М., 2000. 640 с.

- Трошина Н.Б., Яруллина Л.Г. Особенности защитных реакций проростков *Triticum aestivum* L. и *Rheum undulatum* L. в условиях токсического действия ионов меди и железа (III) // Растительные ресурсы, 2003. № 1. С. 49–54.
- Угрюмов Е.П., Денисенкова Р.Н., Савва А.П., Доценко А.М. Зависимость гербицидной активности глифосата от условий и способов применения // Агрохимия, 1985. № 4. С. 94–99.
- Усманов И.Ю., Рахманкулова З.Ф., Кулагин А.Ю. Экологическая физиология растений. М., 2001. 224 с.
- Устойчивость к тяжелым металлам дикорастущих видов / Под ред. Н.В. Алексеевой-Поповой. Л., 1991. 214 с.
- Федке К. Биохимия и физиология действия гербицидов. М., 1985. 224 с.
- Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М.: Наука, 1999. 462 с.
- Феник С.И., Трофимьяк Т.Б., Бялюм Я.Б. Механизмы формирования устойчивости растений к тяжелым металлам // Успехи современной биологии, 1995. Т. 115. С. 261–275.
- Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений / Под ред. Н.Н. Третьякова и др. М., 2000. 600 с.
- Физиология растительных организмов и роль металлов / Под ред. Н.М. Чернавской. М., 1988. 157 с.
- Франке З. Химия отравляющих веществ. М., 1973. Т. 1. 440 с.
- Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 1990. 189 с.
- Химические средства борьбы с сорняками. М., 1986. 413 с.
- Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовниковой. М., 1985. 208 с.
- Холодова В.П., Валков К.С., Кузнецов В.В. Адаптация к высоким концентрациям солей меди и цинка растений хрупкой травы и возможность их использования в целях фиторемедиации // Физиология растений, 2005. Т. 52, № 6. С. 848–858.
- Храбрый Т.С., Кочурова Т.И., Ашихмина Т.Я. Изучение воздействия метилфосфоновой кислоты на живые организмы на примере дафний // Экология родного края: проблемы и пути их решения: Матер. I обл. науч.-практ. конф. молодежи. Киров, 2006. С. 143.
- Черных Н.А., Милащенко Н.З., Ладонин В.Ф. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами. Пушино, 2001. 148 с.
- Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М., 2002. 200 с.
- Чиркова Т.В. Клеточные мембраны и устойчивость растений к стрессовым воздействиям // Соросовский образовательный журнал, 1997. № 9. С. 12–17.
- Шапигузов А.Ю. Аквапорины: строение, систематика и особенности регуляции // Физиология растений, 2004. Т. 51, № 1. С. 142–152.
- Школьник М.Я., Смирнов Ю.С. О причинах повышения содержания фенолов у растений при избытке и недостатке минеральных элементов // Растения в экстремальных условиях минерального питания / Под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой. Л.: Наука, 1983. С. 140–148.
- Шляк А.А. Определение хлорофиллов и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений. М.: Наука, 1971. С. 154–171.
- Шуберт Р. Биондикация загрязнений наземных экосистем. М.: Мир, 1988. 348 с.
- Экологическая безопасность региона (Кировская область на рубеже веков) / Под ред. Т.Я. Ашихминой, М.А. Зайцева. Киров, 2001. 416 с.

- Экологические проблемы: что происходит, кто виноват и что делать? / Ю.М. Арский, В.И. Данилов-Данильян, М.Ч. Залиханов и др. М., 1997. 332 с.
- Юрин В.М. Основы ксенобиологии. Минск, 2002. 267 с.
- Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. М., 2002. 469 с.
- Юфит С.С. Яды вокруг нас. Вызов человечеству. М., 2002. 368 с.
- Янг Х.-М., Чжан С.-Я., Ван Г.-С. Влияние тяжелых металлов на движения устьиц в листьях конских бобов // Физиология растений, 2004. Т. 51, № 4. С. 516–520.
- Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. М., 1992. 169 с.
- Alexieva V., Ivanov S., Sergiev I., Karanov E. Interaction between stresses // Bulg. J. Plant Physiol., 2003. Special Issuc. P. 1–17.
- Amrhein N., Deus B., Gehrke P. The site of inhibition of the shikimate pathway by glyphosate // J. Plant Physiol., 1980. V. 66, No. 5. P. 830–834.
- Baghour M., Moreno D.A., Villora Q.E.A. Root zone temperature affects the phytoextraction of Ba, Cl, Sn, Pt and Rb, using potato plants (*Solanum tuberosum* L. var. *Spunta*) in the field // J. Environ. Sri. Health., 2002. V. 37. P. 71–84.
- Baker A.J.M. Accumulators- and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals // J. of Plant Nutrit., 1981. No. 3. P. 643–654.
- Baker A.J.M., Brooks R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: A review of their distribution, ecology and phytochemistry // Biorecovery, 1989. No. 1. P. 81–126.
- Barkay T., Turner R., Saouier E. Mercury biotransformations and their potential for remediation of mercury contamination // Biodegradation, 1992. V. 3. P. 147–159.
- Bizily S.P., Kim T., Kandasamy M.K., Meagher R.B. Subcellular targeting of methylmercury lyase enhances its specific activity for organic mercury detoxification in plants // Plant Physiology, 2003. V. 131. P. 463–471.
- Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. L. & N. Y.: Academic Press, 1966.
- Brecke B.J., Duke W.B. Effect of glyphosate on intact bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.) and isolated cells // J. Plant Physiol., 1980. V. 66, No. 4. P. 656–659.
- Brooks R.R., Chambers M.F., Nicks L.J., Robinson B.H. Phytomining // Trends Plant Sci., 1998. V. 3. P. 359–362.
- Canal M.J., Albuerne R., Sanchez Tames R., Fernandez B. Glyphosate injury on *Cyperus esculentus* leaves and basal bulbs: histological study // Weed. Res., 1990. V. 30, No. 2. P. 117–122.
- Close D.C., Beadle C.L. The ecophysiology of foliar anthocyanin // Botanical Review, 2003. V. 69, No. 2. P. 149–161.
- Cole D.J., Dodge A.D. Effects of glyphosate on protein synthesis and phenylalanine metabolism in rhizome buds of *Agropyron repens* // J. Plant Physiol. Suppl., 1979. V. 63. P. 96.
- Colpaert J.V., van Assche J. Zinc toxicity in ectomycorrhizal *Pinus sylvestris* L. // Plant and Soil, 1992. V. 43. P. 201–211.
- Colpaert J.V. Vanderkoomhuysen mycorrhizal fungi // Metals in environment / M.N.V. Prasad. N. Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 37–58.
- Cox C. Glyphosate (Roundup) // J. Pesticide reform, 1998. V. 18, No. 3. P. 3–14.
- Cunningham S.D., Berli W.R. Remediation of contaminated soils with green plants // Cell. Dev. Biol., 1993. V. 29. P. 207–212.
- Curtin G.C., King H.D., Mosier E.L. Movement of elements into atmosphere from coniferous trees in subalpine forests of Colorado and Idaho // J. Geochem. Explor., 1974. V. 3, No. 3. P. 245–263.
- Di Toppi L.S., Favali M.A., Cabbrielli R., Gremigni P. Brassicaceae // Metals in environment / M. N. V. Prasad N. Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 219–258.

- Dietz K.-J., Baier M., Krämer U.* Free Radicals and Reactive Oxygen Species as Mediators of Heavy Metal Toxicity in Plants // Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems. M. N. V. Prasad, J. Hagemeyer. Berlin: Springer, 1999. P. 73–97.
- Dushenkov S., Vasudev D., Kapulnik Y. et al.* Removal of uranium from water using terrestrial plants // Environ. Sci. Technol., 1997. V. 31, No. 12. P. 3468–3474.
- Edinghaus R., Hintelmann A., Wilken R.D.* Mercury cycling in surface water and in the atmosphere species analysis for the investigation of transformation and transport properties of mercury // Fresenius J. Anal. Chem., 1994. Bd 350, No. 1–2. P. 21–29.
- Gay D.D.* Methylmercury: formation in plant tissues // Int. Conf. Environ. Sens. And Asses., Las Vegas. N. Y., 1976. V. 1. P. 171–178.
- Gay D.D., Fortmann L.C., Wirtz K.O., Frank C.W.* Dimethylmercury: volatilization from plants // 4-th Joint Conf. Sens. Environ. Pollutants, New Orleans, 1977. Washington: D. C., 1978. P. 187–191.
- Haderlie L.C., Widholm J.M., Slife F.W.* Effect of glyphosate on carrot and tobacco cells // J. Plant Physiol., 1977. V. 60, No. 1. P. 40–43.
- Hall J.L.* Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance // J. of Experimental Botany, 2002. V. 53, No. 366. P. 1–11.
- Hansen L.D., Hopkin M.S., Rank D.R. et al.* The relation between plant growth and respiration: a thermodynamic model // Planta, 1994. V. 194. P. 77–85.
- Hassall K.A.* The chemistry of pesticides: their metabolism, mode of action and uses in crop protection. Weinheim et al.: Verlag Chemie, 1982. 374 p.
- Hendrix D.L., Higinbotham N.* Heavy metals and sulphhydryl reagents as probes of ion uptake in pea stem // Membrane transport in plants / U. Zimmermann, J. Dainty eds. Springer-Verlag, N. Y., 1974. P. 412–417.
- Hollander H.N., Amrhein N.* Inhibition of glyphosate of phenylpropanoid synthesis in buckwheat // J. Plant Physiol. Suppl., 1979. V. 63. P. 41.
- Hollander H.N., Amrhein N.* The site of inhibition of the shikimate pathway by glyphosate // J. Plant Physiol., 1980. V. 66, No. 5. P. 823–829.
- Hopkins W.G.* Introduction to plant physiology. John Wiley & Sons, Inc., 1999. 512 p.
- Ingstad T.A.* Definition of optimum nutrient requirements in birch seedlings // Physiologia Plantarum, 1971. V. 24, No. 1. P. 118–125.
- Javot H., Maurel C.* The role of aquaporins in root water uptake // Annals of botany, 2002. V. 90. P. 301–313.
- John M.K.* Mercury uptake from soil by various plant species // Bull. Envir. Cont. Toxicol., 1972. No. 8. P. 77–88.
- Kerndorff H., Schnitzer M.* Sorption of metals on humic acid // Geoch. et Cosm. Acta, 1980. V. 44. P. 1701–1708.
- Khan A.S., Chaudhry N.Y.* Peroxidase activity in some cucurbits under the stress of mercury and lead // J. of Food, Agriculture and Environment, 2006. V. 4, No. 2. P. 274–276.
- Kiyono M., Pan-Hou H.* Genetic engineering of bacteria for environmental remediation of mercury // J. of Health Science, 2006. V. 52. No. 3. P. 199–204.
- Liu D., Jiang W., Wang W., Zhai L.* Evaluation of metal ion toxicity on root tip cells by the Allium test // Israel J. Plant Sci., 1995. V. 43. P. 125–133.
- Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger J.* Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils // J. Environ Qual., 1994. V. 23. P. 1141–1150.
- Lösch R., Köhl K.I.* Plant respiration under the influence of heavy metals // Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems / M.N.V. Prasad, J. Hagemeyer. Berlin: Springer, 1999. P. 139–156.

- Mattioni C., Gabbriellini R., Vangronsveld J., Clijsters H. Nickel and cadmium toxicity and enzymatic activity in Ni-tolerant and non-tolerant populations of *Silene italica* Pers. // J. Plant. Physiol., 1997. V. 150, No. 1–2. P. 173–177.
- Memon A.R., Akioprakligil D., Uzdemir A., Vertii A. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants // Turk. J. Bot., 2001. V. 25. P. 111–121.
- Miteva L., Ivanov S., Alexieva V., Karanov E. Effect of glyphosate, 2,4 D, and atrazine on the glutation levels, glutation-s-transferase and glutation reductase activities in pea (*Pisum sativum* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.) plants // Book of abstracts 13 congress of FESPP. Greece, 2002. P. 593.
- Moore G.W. Inorganic contaminants of surface water. N.Y: Springer-Verlag, 1991. 334 p.
- Mukherjee A.B. Behavior of heavy Metals and their remediation in metalliferous soils // Metals in environment / M.N.V. Prasad. N. Y., 2001. P. 433–472.
- Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. et al. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products // Environ. Health Perspect., 1999. V. 107, No. 12. P. 874–933.
- Nandi S. Studies on the cytogenetic effect of some mercuric fungicides // Cytologia, 1985. V. 50. P. 921–926.
- Ortega-Villasante C., Rellán-Álvarez R., Del Campo F.F. et al. Cellular damage induced by cadmium and mercury in *Medicago sativa* // J. of Experimental Botany, 2005. V. 56, No. 418. P. 2239–2251.
- Patra M., Sharma A. Mercury toxicity in plants // Botanical Review, 2000. V. 66. P. 379–422.
- Prasad M.N.V. Plant ecophysiology. John Wiley & Sons, Inc., 1997. P. 322–323.
- Prasad M.N.V. Metallothioneins and metal binding complexes in plants / M.N.V. Prasad, J. Hagemeyer. Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems. Berlin: Springer, 1999. P. 51–72.
- Prasad M.N.V. Metal hyperaccumulation in plants – biodiversity prospecting for phytoremediation technology // Electronic Journal of Biotechnology, 2003. V. 6, No. 3.
- Prasad M.N.V., Greger M., Smith B.N. Aquatic macrophytes // Metals in environment / M.N.V. Prasad. N. Y., 2001. P. 259–288.
- Prasad D.D.K., Prasad A.R.K. Altered δ -aminolevulinic acid metabolism by lead and mercury in germinating seedlings of bajra (*Pennisetum typhoides*) // J. Plant. Physiol., 1987. V. 127, No. 3–4. P. 241–249.
- Rausser W.E. Structure and function of metal chelators produced by plants – the case for organic acids, amino acids, phytin and metallothioneins // Cell biochemistry and Biophysics, 1999. V. 31. P. 19–48.
- Reese R.N., Roberts L.M. Effect of cadmium on whole cell and mitochondrial respiration in tobacco cell suspension cultures (*Nicotiana tabacum* L. var. *Xanthi*) // J. Plant. Physiol., 1985. V. 120. P. 123–130.
- Rice-Evans C.A., Diplock A.T., Symons M.C.R. Laboratory techniques in biochemistry and molecular biology: techniques in free radical research. Amsterdam; London; New York; Tokyo, 1991. 291 p.
- Rueppel M., Brightwell B., Schaefer J., Marvel J. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water // J. Agr. and Food Chem., 1977. V. 25, No. 3. P. 517–528.
- Rugh C.L., Senecoff J.F., Meager R.B., Merkle S.A. Development of transgenic yellow-poplar for mercury phytoremediation // Nat. Biotechnol., 1998. V. 16. P. 925–928.
- Salt D.E., Kato N., Kramer U. et al. The role of root exudates in nickel hyperaccumulation and tolerance in accumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi* // Phytoremediation of contaminated soil and water / N. Terry, G. Banuelos. CRC Press LLC, 2000. P. 189–200.

- Saxena P.K., KrishnaRaj S., Dan T. et al.* Phytoremediation of metal contaminated and polluted soils // Prasad M.N.V., Hagemeyer J. Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems. Berlin: Springer, 1999. P. 305–330.
- Scandalios J.G.* Oxygen stress and superoxide dismutases // *Plant Physiol.*, 1993. V. 101, No. 1. P. 7–12.
- Shakterle T.R., Pollack R.L.* A simplified method for the quantitative assay of small amounts of protein in biological material // *Analytical Biochemistry*, 1973. V. 51, No. 2. P. 654–655.
- Siedlecka A., Tukendorf A., Skorzynska-Polit E. et al.* Angiosperms (Asteraceae, Convolvulaceae, Fabaceae and Poaceae; other than Brassicaceae) // *Metals in environment* / M.N.V. Prasad. N. Y., 2001. P. 171–217.
- Siegel B.Z., Redman T., Siegel S.M.* Substrate peroxidation patterns in vascular plants and their modification by exposure to mercury vapor // *Phytochemistry*, 1987. V. 26, No. 11. P. 2943–2947.
- Siegel S.M., Siegel B.Z.* Mercury fallout in Hawaii // *Water, Air and Soil Pollut.*, 1978. V. 9, No. 1. P. 113–118.
- Steffens J.C.* The heavy metal-binding peptides of plants // *Annual Review of Plant Physiol. and Plant Mol. Biol.*, 1990. V. 41. P. 553–575.
- Vassilev A.* Metal phytoextraction: state of art and perspectives // *Bulgarian J. of Agr. Sci.*, 2002. V. 8. P. 125–140.
- Wang Y., Greger M.* Clonal differences in mercury tolerance, accumulation, and distribution in willow // *J. Environ. Qual.*, 2004. V. 33. P. 1779–1785.
- Wenzel W.W., Lombi E., Adriano D.C.* Biogeochemical processes in the rhizosphere: role in phytoremediation of metal-polluted sites // *Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems* / M.N.V. Prasad, J. Hagemeyer. Berlin: Springer, 1999. P. 273–304.
- Winfrey M.R., Rudd J.W.M.* Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes: a review // *Environ. Contam. Toxicol.*, 1990. V. 9. P. 31–42.
- Zhang W.-H., Tyerman S.D.* Inhibition of water channels by HgCl₂ in intact wheat root cells // *Plant Physiology*, 1999. V. 120. P. 849–857.

ОГЛАВЛЕНИЕ

* * *

ВВЕДЕНИЕ	3
<i>Глава 1. ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ – ГЛОБАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА СОВРЕМЕННОСТИ ..</i>	6
<i>Глава 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РОЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯХ</i>	18
2.1. Содержание тяжелых металлов в растениях.....	20
2.2. Фитотоксичность тяжелых металлов	22
2.3. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам	29
2.4. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами ..	35
<i>Глава 3. БИОАККУМУЛЯЦИЯ И ФИТОТОКСИЧНОСТЬ РТУТИ</i>	40
3.1. Ртуть в окружающей среде и растениях	40
3.2. Динамика тяжелых металлов и ртути в системе почва – растение	47
3.3. Фитотоксичность ртути для культурных растений	72
<i>Глава 4. ДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КСЕНОБИОТИКОВ НА РАСТЕНИЯ И ПОЧВУ</i>	98
4.1. Эффекты глифосата на жизнедеятельность растений	98
4.2. Токсичность метилфосфоновой кислоты для растений	112
4.3. Влияние метилфосфоновой кислоты на биологическую активность почв	126
4.4. Реакции различных организмов, используемых при биотестировании, на действие метилфосфоновой кислоты	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140

Научное издание

Светлана Геннадьевна Скугорева
Светлана Юрьевна Огородникова
Тамара Константиновна Головки
Тамара Яковлевна Ашихмина

**ФИТОТОКСИЧНОСТЬ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И РТУТИ**

Рекомендовано к изданию
ученым советом Института биологии Коми ЦИЦ
и НИСО УрО РАН

Редактор Ю.Б. Корнилов
Технический редактор Е.М. Бородулина
Корректор Н.В. Каткова
Компьютерная верстка Н.С. Глушковой

ЛР № 020764 от 24.04.98 г.

НИСО УрО РАН № 49(08) – 47. Сдано в набор 01.08.08.
Подписано в печать. 30.10.08. Формат 60×84 1/16.
Бумага типографская. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 11. Тираж 350. Заказ 347.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.

Типография «Уральский центр академического обслуживания».
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.



СКУГОРЕВА Светлана Геннадьевна – младший научный сотрудник лаборатории биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН, канд. биол. наук. Закончила Вятский государственный педагогический университет в 2002 г. Кандидатскую диссертацию «Биоаккумуляция и стрессорные эффекты ртути в растениях» защитила в 2007 г. Имеет 23 опубликованные работы.



ОГОРОДНИКОВА Светлана Юрьевна – научный сотрудник той же лаборатории, канд. биол. наук. Закончила Вятский государственный педагогический университет в 2001 г. Кандидатскую диссертацию «Влияние фосфорорганических ксенобиотиков – метилфосфонатов на жизнедеятельность растений» защитила в 2004 г. Имеет 42 опубликованные работы.



ГОЛОВКО Тамара Константиновна – известный специалист в области физиологии и экологии растений, заведующая лабораторией экологической физиологии растений Института биологии, д-р биол. наук, профессор кафедры ботаники Сыктывкарского государственного университета. Автор и соавтор более 200 научных публикаций, в том числе 8 монографий. Внесла значительный вклад в изучение экофизиологии и стресс-физиологии растений, механизмов взаимодействия растительного организма со средой.



АШИХМИНА Тамара Яковлевна – заведующая лабораторией биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН, д-р техн. наук, профессор, автор и соавтор 6 монографий, более 300 опубликованных научных работ, 12 методических пособий. Специалист в области экологического мониторинга.