

А.С. Петухов, Т.А. Кремлева, Г.А. Петухова, Н.А. Хритохин

Тюменский государственный университет, a.s.petukhov@utmn.ru

## БИОХИМИЧЕСКАЯ ОТВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ (*BETULA PENDULA*) НА НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Цель работы – поиск взаимосвязи между биохимическими показателями березы повислой (*Betula pendula* L.) и накоплением тяжелых металлов в г. Тюмени. Пробы почв и растений были отобраны в условно-чистом районе, вблизи промышленных предприятий и транспортных узлов города. Содержание металлов в почвах и растениях определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии, биохимические показатели (продукты перекисного окисления липидов, содержание пигментов фотосинтеза, флавоноидов и активность каталазы) – фотометрически. Накопление металлов почвами убывало относительно контроля в ряду:  $Cd > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu > Fe > Co > Mn$ . Аккумуляция металлов в листьях березы убывала относительно контроля в ряду:  $Pb > Cr > Fe > Co > Cu > Ni > Zn > Mn > Cd$ . Загрязнение городской среды приводило к росту окислительных процессов в клетках березы, что сопровождалось снижением содержания флавоноидов и активности каталазы. Увеличение содержания хлорофилла и каротиноидов в листьях березы стало главным адаптационным механизмом к накоплению металлов, а изменение активности каталазы оказалось наиболее чувствительной ответной реакцией. Выявлены положительные корреляции между содержанием металлов и концентрацией продуктов перекисного окисления липидов и пигментов фотосинтеза. Содержание флавоноидов и активность каталазы отрицательно коррелировали с содержанием металлов в березе и почве. Согласно результатам факторного анализа степень влияния металлов на биохимические показатели убывала в ряду:  $Zn \approx Cu > Cr > Ni \approx Co \approx Pb \approx Cd > Fe \approx Mn$ .

**Ключевые слова:** тяжелые металлы; береза повислая; перекисное окисление липидов; антиоксиданты; пигменты фотосинтеза.

DOI: <https://doi.org/10.24852/2411-7374.2023.3.56.64>

### Введение

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) носит повсеместный характер (Barsova et al., 2019). Поступление металлов в почву приводит к их поступлению и накоплению в растениях (Zwolak et al., 2019). Известно, что ТМ токсичны и нарушают многие процессы жизнедеятельности – роста, развития, фотосинтеза, дыхания, водного обмена (Титов и др., 2014).

Стресс растений от накопления металлов проявляется на биохимическом уровне. Металлы способны вызывать окислительные процессы в клетках, увеличивать концентрацию активных форм кислорода (АФК) и участвовать в процессах перекисного окисления липидов (ПОЛ) (Maleki et al., 2017). В свою очередь, это вызывает разнообразные ответные реакции антиоксидантных систем, которые включают в себя ферменты (каталаза, пероксидаза, супероксиддисмутаза) и низкомолекулярные соединения (каротиноиды, флавоноиды, пролин, аскорбиновая кислота и др.) (Arif et al., 2016).

Изучение биохимического отклика растений

на действие ТМ важно для установления механизмов их токсичности и способов адаптации растений к неблагоприятным условиям. Кроме этого, биохимические показатели растений могут быть биомаркером экологической обстановки в районе исследования. Большинство экспериментальных работ, посвященных влиянию ТМ на биохимические процессы в клетках растений, проводятся в модельных условиях с искусственным внесением металлов (Масленников, 2013; Ахверди, 2020). Проблема биохимического отклика растений в условиях городской среды недостаточно раскрыта (Великанова и др., 2013; Doganlar et al., 2015) и требует дальнейших исследований. Целью работы стал поиск взаимосвязи между биохимическими показателями березы повислой (*Betula pendula* L.) и накоплением ТМ в условиях городской среды.

### Материал и методы исследования

Пробы почв и листьев березы повислой (*Betula pendula*) собраны в г. Тюмени в сентябре 2022 г. на следующих участках: контроль – участок на

удалении 40 км от города; на удалении 200 м от аэропорта «Рощино», железнодорожного вокзала (ЖД вокзал) и автовокзала; на удалении 200 м от предприятий: моторостроительного завода (Мотор. з-д), нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), аккумуляторного завода (Аккумулятор. з-д) и металлургического завода (УГМК).

Отбор проб почв выполнен методом конверта на глубину 0–10 см. Зеленые листья березы (не менее 100 шт. на каждом участке) отбирали на высоте 2–2.5 м от земли.

В пробах почв определяли содержание кислоторастворимых форм металлов с помощью 5М  $\text{HNO}_3$  (РД 52.18.191–2018) и подвижных форм с извлечением ацетатно-аммонийным буфером  $\text{pH}=4.8$  (РД 52.18.289–90). Извлечение металлов из листьев березы проводили 5М  $\text{HNO}_3$ .

Пробоподготовку проводили в двух параллелях. Содержание ТМ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе PlasmaQuant PQ 9000 в центре коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» ТюмГУ.

Анализ диеновых конъюгатов и оснований Шиффа проводился в гептановых экстрактах на длине волны 233 нм и 365 нм, соответственно (Шведова, Полянский, 1992). Исследование содержания каротиноидов проведено спектральным анализом спиртовых экстрактов на длине волны 440 нм (Шульгин, Ничипорович, 1974). Определение флавоноидов, родственных рутина, проводилось проведением цветной реакции флавоноидов из спиртовых экстрактов растений с хлоридом алюминия и последующим измерением оптической плотности продукта реакции на  $\lambda=410$  нм (Третьяков, 1998). Анализ активности каталазы в растениях проводился с помощью спектрофотометрии путем проведения цветной реакции между молибдатом аммония и перекисью водорода с последующим измерением оптической плотности продуктов реакции на  $\lambda=470$  нм (Королюк, 1988).

Полученные результаты были подвергнуты стандартной статистической обработке с расчетом доверительного интервала при  $P=0.95$ , проведением корреляционного и факторного анализа по методу главных компонент в программе Statistica 12.

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения содержания ТМ в почвах г. Тюмени представлены в таблице 1. Содержание большинства металлов было повышено по сравнению с контролем практически на всех

участках городской среды. В целом, накопление ТМ почвами относительно контроля убывало в ряду:  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn}$ . По кислоторастворимым формам превышение контроля достигало для Cd 18 раз, для Pb – 20 раз, Cr – 12 раз, Ni – 11 раз, Zn – 5.5 раз. По накоплению ТМ изученные участки можно расположить в следующий ряд: ЖД вокзал > Аккумуляторный завод > УГМК > Аэропорт > НПЗ > Автовокзал > Моторостроительный завод.

Концентрация большинства металлов в листьях березы, произрастающей в городской среде выше, чем в контроле (табл. 2). Накопление в них ТМ относительно контроля убывает в ряду:  $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd}$ . Превышение контроля для Pb достигало 95 раз, Cr – 22 раз, Fe – 6 раз, Co – 4 раз. Районы города располагаются в следующий раз по относительному накоплению ТМ в листьях березы: УГМК > Аккумуляторный завод > НПЗ > ЖД вокзал > Моторостроительный завод > Автовокзал > Аэропорт.

Содержание продуктов ПОЛ в листьях березы было повышено во всех районах исследования по сравнению с контролем на 35–110% для оснований Шиффа и на 8–13% для диеновых конъюгатов (рис. 1). Полученный результат свидетельствует о стрессе для растений, вызванном загрязнением городской среды. Выявлены положительные корреляции между содержанием Pb, Cu, Fe и Cr в листьях и уровнем продуктов ПОЛ ( $r$  0.59, 0.54, 0.62, 0.70, соответственно). Металлы, для которых характерна переменная валентность (Cu, Fe, Cr), могут катализировать образование активных форм кислорода и свободных радикалов жирных кислот, тем самым инициируя свободнорадикальное окисление. В то же время, свинец, для которого окислительно-восстановительные превращения не характерны, обладает высоким сродством к тиольным функциональным группам в составе биомолекул и поэтому может повреждать структуру антиоксидантов, смещая гомеостаз в клетках в сторону окислительных процессов. Так, содержание продуктов ПОЛ в проростках овса было повышено по сравнению с контролем при загрязнении почвы Cd, Co и Mn (Ахверди, 2020). Накопление продуктов ПОЛ в клетках одуванчика на территории бывших шахт в Италии служило индикатором загрязнения почвы ТМ (Wansha et al., 2012).

Анализ содержания пигментов фотосинтеза в листьях березы показал (рис. 2), что содержание хлорофилла *a* в растениях городской среды было на уровне контроля и повышено только в районе ЖД вокзала – на 40%. Содержание хлорофилла *b* было повышено на 40–110% в районах аккумуля-

Таблица 1. Содержание ТМ в почвах (над чертой – подвижные формы, под чертой – кислоторастворимые формы; среднее  $\pm$  доверительный интервал), мг/кг  
Table 1. Heavy metal content in soils (above the line – mobile forms, under the line – acid-soluble fraction, mean  $\pm$  confidence interval), mg/kg

| ТМ<br>Me-<br>tals | Контроль<br>Control                 | Автовокзал<br>Bus station             | Мотор. 3-д<br>Engine-<br>building<br>plant | НПЗ<br>Oil refinery                   | Аккумулятор.<br>3-д<br>Battery-<br>manufactur-<br>ing plant | УГМК<br>Iron and<br>steel works       | Аэропорт<br>Airport                   | ЖД вокзал<br>Railway<br>station       |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Cu                | $\frac{0.33 \pm 0.01}{6.1 \pm 0.2}$ | $\frac{0.24 \pm 0.03}{12 \pm 1}$      | $\frac{0.45 \pm 0.02}{7.5 \pm 0.3}$        | $\frac{0.64 \pm 0.05}{9.4 \pm 0.3}$   | $\frac{0.35 \pm 0.02}{20 \pm 1}$                            | $\frac{0.51 \pm 0.02}{15 \pm 1}$      | $\frac{0.17 \pm 0.01}{14 \pm 1}$      | $\frac{2.9 \pm 0.1}{30 \pm 2}$        |
| Zn                | $\frac{1.1 \pm 0.1}{15 \pm 1}$      | $\frac{2.1 \pm 0.1}{25 \pm 2}$        | $\frac{2.7 \pm 0.1}{13 \pm 1}$             | $\frac{8.0 \pm 0.4}{27 \pm 2}$        | $\frac{5.3 \pm 0.2}{45 \pm 3}$                              | $\frac{14.2 \pm 0.6}{44 \pm 3}$       | $\frac{4.5 \pm 0.2}{33 \pm 2}$        | $\frac{29 \pm 1}{84 \pm 5}$           |
| Fe                | $\frac{100 \pm 10}{4200 \pm 500}$   | $\frac{5.9 \pm 0.2}{5200 \pm 400}$    | $\frac{26 \pm 1}{2000 \pm 100}$            | $\frac{15 \pm 1}{2500 \pm 500}$       | $\frac{12 \pm 1}{8400 \pm 100}$                             | $\frac{26 \pm 2}{3700 \pm 500}$       | $\frac{7.7 \pm 0.2}{7000 \pm 800}$    | $\frac{22 \pm 1}{6400 \pm 900}$       |
| Mn                | $\frac{109 \pm 2}{580 \pm 20}$      | $\frac{88 \pm 5}{550 \pm 20}$         | $\frac{115 \pm 2}{380 \pm 10}$             | $\frac{119 \pm 3}{370 \pm 10}$        | $\frac{121 \pm 4}{480 \pm 10}$                              | $\frac{158 \pm 7}{430 \pm 10}$        | $\frac{113 \pm 1}{600 \pm 10}$        | $\frac{96 \pm 2}{300 \pm 10}$         |
| Pb                | $\frac{1.2 \pm 0.1}{7.9 \pm 0.2}$   | $\frac{1.3 \pm 0.1}{9.7 \pm 0.5}$     | $\frac{2.0 \pm 0.1}{8.1 \pm 0.4}$          | $\frac{4.6 \pm 0.2}{14 \pm 1}$        | $\frac{53 \pm 2}{156 \pm 9}$                                | $\frac{3.2 \pm 0.2}{13 \pm 1}$        | $\frac{2.4 \pm 0.1}{17 \pm 1}$        | $\frac{54 \pm 2}{120 \pm 4}$          |
| Cd                | $\frac{\leq 0.01}{\leq 0.01}$       | $\frac{0.01 \pm 0.01}{0.02 \pm 0.01}$ | $\frac{\leq 0.01}{\leq 0.01}$              | $\frac{0.03 \pm 0.01}{0.03 \pm 0.01}$ | $\frac{0.08 \pm 0.01}{0.17 \pm 0.01}$                       | $\frac{0.07 \pm 0.01}{0.10 \pm 0.01}$ | $\frac{0.08 \pm 0.01}{0.15 \pm 0.01}$ | $\frac{0.14 \pm 0.01}{0.17 \pm 0.01}$ |
| Ni                | $\frac{3.8 \pm 0.1}{13 \pm 1}$      | $\frac{2.3 \pm 0.1}{24 \pm 1}$        | $\frac{3.5 \pm 0.2}{14 \pm 1}$             | $\frac{3.1 \pm 0.2}{23 \pm 1}$        | $\frac{2.4 \pm 0.1}{38 \pm 2}$                              | $\frac{2.9 \pm 0.2}{19 \pm 1}$        | $\frac{1.9 \pm 0.1}{31 \pm 2}$        | $\frac{12 \pm 1}{145 \pm 4}$          |
| Co                | $\frac{0.28 \pm 0.01}{6.6 \pm 0.9}$ | $\frac{0.17 \pm 0.01}{9.6 \pm 0.9}$   | $\frac{0.41 \pm 0.04}{5.4 \pm 0.1}$        | $\frac{0.30 \pm 0.02}{4.8 \pm 0.2}$   | $\frac{0.41 \pm 0.02}{8.8 \pm 1.6}$                         | $\frac{0.46 \pm 0.02}{5.8 \pm 0.8}$   | $\frac{0.33 \pm 0.01}{9.8 \pm 0.3}$   | $\frac{0.64 \pm 0.03}{8.8 \pm 0.6}$   |
| Cr                | $\frac{0.60 \pm 0.05}{8.4 \pm 0.4}$ | $\frac{0.26 \pm 0.02}{17 \pm 1}$      | $\frac{0.28 \pm 0.03}{6.2 \pm 0.1}$        | $\frac{0.43 \pm 0.08}{14 \pm 1}$      | $\frac{0.28 \pm 0.09}{25 \pm 1}$                            | $\frac{0.48 \pm 0.02}{14 \pm 1}$      | $\frac{0.19 \pm 0.04}{19 \pm 1}$      | $\frac{1.3 \pm 0.1}{99 \pm 3}$        |

Таблица 2. Содержание ТМ в листьях березы (среднее  $\pm$  доверительный интервал), мг/кг  
Table 2. Heavy metal content in *Betula pendula* (mean  $\pm$  confidence interval), mg/kg

| ТМ<br>Me-<br>tals | Контроль<br>Control | Автовокзал<br>Bus station | Мотор. 3-д<br>Engine-<br>building<br>plant | НПЗ<br>Oil<br>refinery | Аккумулятор.<br>3-д<br>Battery-<br>manufactur-<br>ing plant | УГМК<br>Iron and<br>steel works | Аэропорт<br>Airport | ЖД вокзал<br>Railway<br>station |
|-------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| Cu                | 3.4 $\pm$ 0.1       | 4.4 $\pm$ 0.1             | 3.8 $\pm$ 0.1                              | 5.7 $\pm$ 0.1          | 4.5 $\pm$ 0.1                                               | 8.3 $\pm$ 0.2                   | 3.1 $\pm$ 0.1       | 3.9 $\pm$ 0.1                   |
| Zn                | 94 $\pm$ 2          | 82 $\pm$ 2                | 102 $\pm$ 2                                | 154 $\pm$ 6            | 113 $\pm$ 3                                                 | 138 $\pm$ 2                     | 80 $\pm$ 2          | 83 $\pm$ 4                      |
| Fe                | 84 $\pm$ 2          | 153 $\pm$ 10              | 88 $\pm$ 2                                 | 365 $\pm$ 8            | 151 $\pm$ 2                                                 | 480 $\pm$ 6                     | 97 $\pm$ 3          | 219 $\pm$ 5                     |
| Mn                | 272 $\pm$ 8         | 112 $\pm$ 3               | 412 $\pm$ 9                                | 399 $\pm$ 12           | 112 $\pm$ 4                                                 | 228 $\pm$ 2                     | 303 $\pm$ 11        | 49 $\pm$ 1                      |
| Pb                | 0.07 $\pm$ 0.01     | 0.48 $\pm$ 0.07           | 1.3 $\pm$ 0.1                              | 1.3 $\pm$ 0.1          | 6.4 $\pm$ 0.2                                               | 5.1 $\pm$ 0.2                   | 0.14 $\pm$ 0.02     | 1.4 $\pm$ 0.1                   |
| Cd                | 0.20 $\pm$ 0.02     | 0.02 $\pm$ 0.01           | 0.15 $\pm$ 0.01                            | 0.07 $\pm$ 0.01        | 0.06 $\pm$ 0.01                                             | 0.21 $\pm$ 0.01                 | 0.08 $\pm$ 0.01     | $\leq 0.01$                     |
| Ni                | 4.1 $\pm$ 0.2       | 7.6 $\pm$ 0.2             | 3.8 $\pm$ 0.2                              | 4.1 $\pm$ 0.2          | 3.0 $\pm$ 0.1                                               | 3.8 $\pm$ 0.1                   | 6.0 $\pm$ 0.2       | 4.6 $\pm$ 0.1                   |
| Co                | 0.08 $\pm$ 0.01     | 0.10 $\pm$ 0.01           | 0.20 $\pm$ 0.01                            | 0.31 $\pm$ 0.02        | 0.08 $\pm$ 0.01                                             | 0.17 $\pm$ 0.01                 | 0.12 $\pm$ 0.01     | 0.10 $\pm$ 0.01                 |
| Cr                | 0.17 $\pm$ 0.01     | 0.89 $\pm$ 0.05           | 0.51 $\pm$ 0.04                            | 2.5 $\pm$ 0.1          | 0.45 $\pm$ 0.07                                             | 2.6 $\pm$ 0.1                   | 0.43 $\pm$ 0.02     | 1.2 $\pm$ 0.1                   |

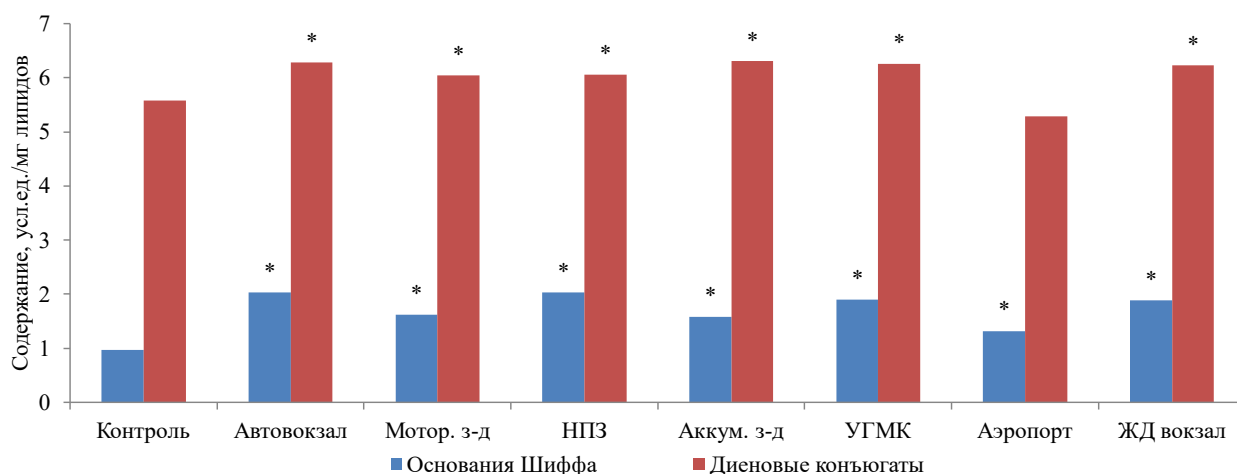


Рис. 1. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в листьях березы  
\*статистически достоверные отличия между контролем и вариантом опыта ( $P \leq 0.05$ )

Fig. 1. Lipid peroxidation products concentration in birch leaves  
\* statistically significant differences between control and test group ( $P \leq 0.05$ )

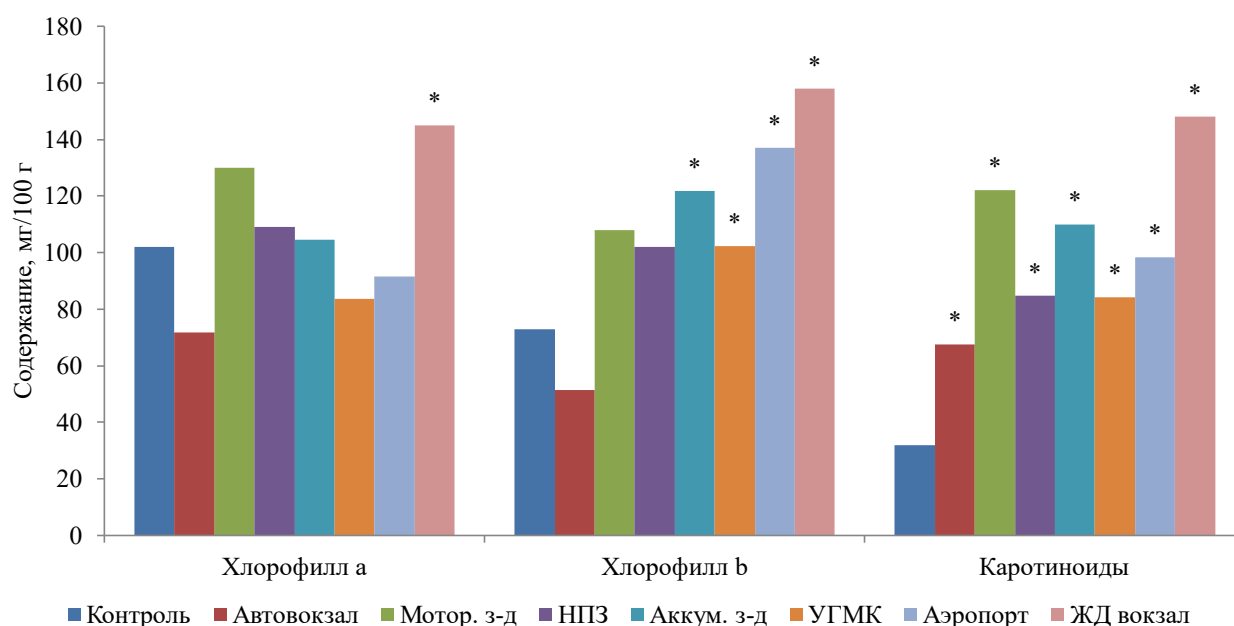


Рис. 2. Содержание пигментов фотосинтеза в листьях березы

Fig. 2. Photosynthetic pigments concentration in birch leaves

муляторного и металлургического заводов, аэропорта и ЖД вокзала. Содержание каротиноидов в листьях березы из городской среды было выше контроля на всех участках, как минимум, в 2 раза. В литературе сообщалось о стимулирующем действии умеренных доз Cd на содержание пигментов фотосинтеза в чине приморской (Масленников, 2013). Увеличение содержания пигментов фотосинтеза в древесных растениях в условиях городской среды наблюдалось в г. Адана, Турция (Doganlar et al., 2015).

Увеличение содержания пигментов фотосинтеза в листьях березы в городской среде может быть вызвано стрессом для растений. Содержание хлорофилла *a* в листьях березы положительно коррелировало с концентрацией оснований Шиффа

( $r=0.56$ ). Наибольшее содержание всех пигментов наблюдалось в районе ЖД вокзала, где была зафиксирована максимальная степень загрязнения почвы ТМ. Ответная реакция растений на загрязнение среды была наиболее выражена в случае каротиноидов. Каротиноиды выполняют функцию «светособирающей антенны», однако вместе с этим обладают антиоксидантными свойствами и способны связывать супероксидный анион-радикал (Титов и др., 2014). Поэтому увеличение содержания каротиноидов может быть признаком адаптации растений к росту концентрации активных форм кислорода в клетках и металлов, провоцирующих окислительные процессы.

Уменьшение отношения содержания хлорофилла *a* к *b* считается показателем стресса

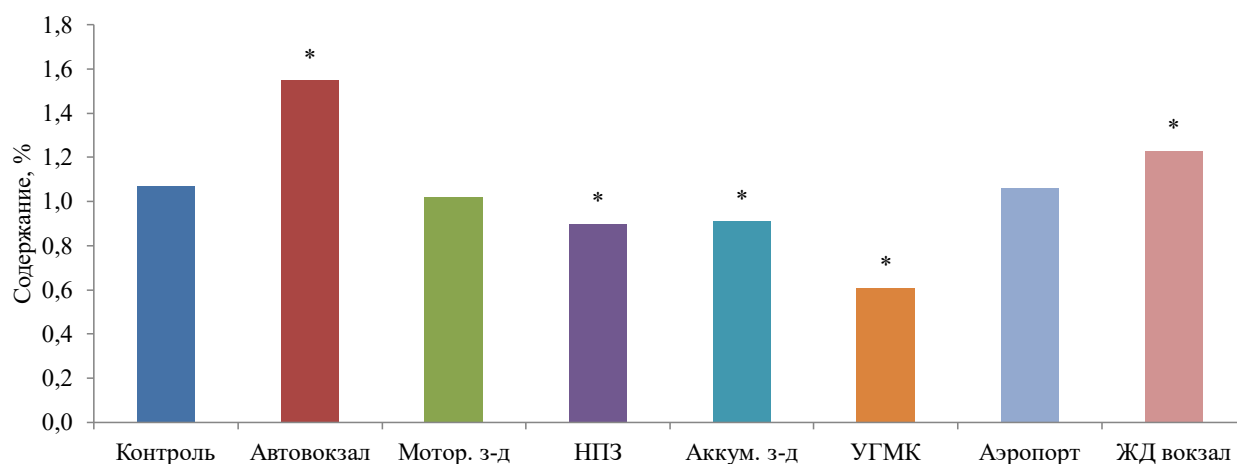


Рис. 3. Содержание флавоноидов в листьях березы

Fig. 3. Flavonoids concentration in birch leaves

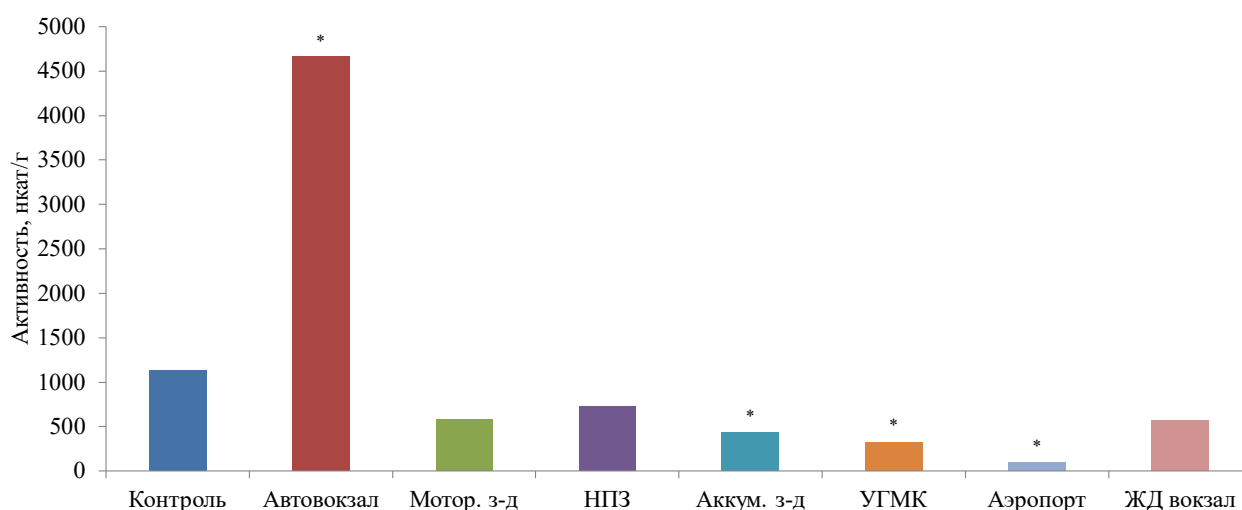


Рис. 4. Активность каталазы в листьях березы

Fig. 4. Catalase activity in birch leaves

растений (Кушнарева, Перекрестова, 2015). Соотношение хлорофилла *a* к *b* в листьях березы из городской среды было снижено на 15–50% на всех участках, за исключением автовокзала, что является свидетельством стресса растений. Корреляционный анализ показал, что с увеличением концентрации Zn, Ni, Cr, Pb, Cu и Cd в почвах, содержание пигментов фотосинтеза в листьях березы, как признаке адаптации растений к загрязнению, увеличивалось ( $r$  0.68, 0.65, 0.63, 0.61, 0.72, 0.81, соответственно).

Ответная реакция березы на загрязнение городской среды по содержанию флавоноидов в листьях оказалось неоднозначной (рис. 3). В районе НПЗ, аккумуляторного завода и УГМК наблюдалось снижение содержания флавоноидов на 15–40% по сравнению с контролем. Напротив, вблизи автовокзала и ЖД вокзала содержание флавоноидов было повышено до 40%. Вероятно, это иллюстрирует способность березы к адаптации в усло-

виях относительно низкого (автовокзал) и высокого (ЖД вокзал) уровней загрязнения. При этом были отмечены отрицательные корреляции между содержанием Zn, Pb, Fe, Cu и Cd в растениях ( $r$  -0.74, -0.61, -0.58, -0.64, -0.64, соответственно). Вероятно, это объясняется хелатированием ионов металлов с фенольными группами флавоноидов или нарушением пути биосинтеза флавоноидов в условиях накопления ТМ. В литературе сообщалось о повышении содержания флавоноидов в древесных растениях в условиях загрязнения г. Калининграда (Чупахина и др., 2011). Содержание флавоноидов в горце птичьем на территории г. Воронеж было ниже по сравнению с заповедной зоной (Великанова и др., 2013).

Изменение активности каталазы в листьях березы оказалось самым чувствительным из изученных биохимических показателей (рис. 4). В городской среде по сравнению с контролем ее значения были ниже в районах аэропорта, ак-

Таблица 3. Результаты факторного анализа  
Table 3. The results of factor analysis

| Показатель<br>Variable  | Фактор 1<br>Factor 1 | Фактор 2<br>Factor 2 | Показатель<br>Variable |
|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Каталаза                | 0.18                 | 0.27                 | <b>-0.78</b>           |
| Флавоноиды              | -0.05                | <b>0.80</b>          | -0.58                  |
| Основания Шиффа         | -0.36                | -0.46                | <b>-0.77</b>           |
| Диеновые конъюгаты      | -0.40                | -0.37                | -0.34                  |
| Хлорофилл <i>a</i>      | <b>-0.71</b>         | -0.25                | -0.26                  |
| Хлорофилл <i>b</i>      | <b>-0.78</b>         | -0.18                | 0.13                   |
| Каротиноиды             | <b>-0.80</b>         | -0.12                | -0.08                  |
| Zn почва                | <b>-0.96/-0.88</b>   | -0.03/-0.24          | 0.04/-0.12             |
| Zn растения             | 0.16                 | <b>-0.92</b>         | -0.02                  |
| Ni почва                | <b>-0.93/-0.80</b>   | 0.19/0.09            | -0.16/-0.23            |
| Ni растения             | 0.17                 | 0.59                 | -0.54                  |
| Cr почва                | <b>-0.93/-0.71</b>   | 0.19/-0.01           | -0.16/-0.16            |
| Cr растения             | -0.12                | <b>-0.85</b>         | -0.32                  |
| Co почва                | -0.36/ <b>-0.85</b>  | <b>0.79/-0.27</b>    | 0.11/0.21              |
| Co растения             | 0.21                 | <b>-0.74</b>         | -0.43                  |
| Pb почва                | <b>-0.78/-0.86</b>   | 0.15/0.13            | 0.33/0.24              |
| Pb растения             | -0.31                | -0.49                | 0.51                   |
| Mn почва                | 0.62/0.13            | 0.56/ <b>-0.81</b>   | 0.36/0.52              |
| Mn растения             | 0.42                 | -0.43                | -0.22                  |
| Fe почва                | -0.50/0.39           | 0.55/0.11            | 0.47/0.30              |
| Fe растения             | -0.17                | <b>-0.85</b>         | -0.13                  |
| Cu почва                | <b>-0.98/-0.87</b>   | 0.08/-0.01           | 0.09/-0.26             |
| Cu растения             | 0.02                 | <b>-0.84</b>         | -0.10                  |
| Cd почва                | <b>-0.77/-0.91</b>   | 0.10/-0.05           | 0.47/0.26              |
| Cd растения             | 0.56                 | -0.42                | 0.48                   |
| % объясняемой дисперсии | 41                   | 23                   | 12                     |

кумуляторного и металлургического заводов в 2.5–10 раз. Ранее снижение активности каталазы в листьях березы было выявлено на территории промышленной зоны г. Йошкар-Ола (Воскресенский, Воскресенская, 2011).

В то же время, активность каталазы в растениях из района автовокзала была повышена в 4 раза. Активность каталазы положительно коррелировала с концентрацией оснований Шиффа в клетках ( $r=0.51$ ), что свидетельствует об активации антиоксидантного ответа растений в условиях низкого загрязнения в районе автовокзала. Увеличение активности каталазы было ранее зарегистрировано в придорожной растительности на севере Индии (Rai, 2015). Корреляционный анализ показал, что активность каталазы отрицательно коррелировала с содержанием Co и Mn в почве ( $r=-0.50$ ;  $-0.58$ ). Вероятно, это связано с повреждением структуры и биосинтеза фермен-

та в условиях поступления металлов. Выявлена положительная корреляция между активностью каталазы и содержанием флавоноидов ( $r=0.72$ ), что говорит об однонаправленном действии антиоксидантных систем ферментной и низкомолекулярной природы.

Факторный анализ выявил (табл. 3), что наибольшее значение для растений имеет загрязнение почвы металлами, что приводит к увеличению содержания пигментов фотосинтеза в листьях березы как механизм адаптации. Содержание Zn, Ni, Cr, Co, Pb, Cu и Cd в почвах, а также содержание хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов было объединено в факторе 1. Фактор 2 объясняет поступление ТМ в растения и детоксификацию металлов флавоноидами, в этот фактор входят содержание Zn, Cr, Co, Fe, Cu в растениях и содержание флавоноидов с противоположным знаком факторной нагрузки, что указывает на отрицательную корреляцию. Антиоксидантная функция каталазы в проведенном эксперименте оказалась менее значимой и входила только в фактор 3, однако напрямую коррелировала с процессами ПОЛ (концентрация оснований Шиффа).

По результатам факторного анализа ТМ можно расположить в следующий ряд по степени влияния на биохимические показатели березы:  $Zn \approx Cu > Cr > Ni \approx Co \approx Pb \approx Cd > Fe \approx Mn$ . В левой части ряда располагаются мягкие кислотные частицы  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , обладающие сродством к серосодержащим функциональным группам, а также жесткая кислотная частица  $Cr^{3+}$ , обладающая большим сродством к кислородсодержащим функциональным группам биомолекул. Ионы  $Cu^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  склонны к окислительно-восстановительным превращениям и тем самым могут участвовать в процессах перекисного окисления. В начале ряда располагаются ионы с небольшим ионным радиусом: ( $Zn^{2+}$ ) 0.71 Å, ( $Cu^{2+}$ ) 0.74 Å, ( $Cr^{3+}$ ) 0.76 Å, в то время как ближе к концу – ионы большего радиуса: ( $Pb^{2+}$ ) 1.12 Å, ( $Cd^{2+}$ ) 1.09 Å, ( $Fe^{2+}$ ) 0.92 Å, ( $Mn^{2+}$ ) 0.97 Å. Вероятно, это характеризует способность того или иного металла соответствовать в пространстве центрам потенциального связывания с биомолекулами.

Представляет интерес сопоставление указанного ряда ТМ с рядами их накопления в почвах и растениях. Положение Mn и Cd в конце ряда

коррелирует с их низкой степенью накопления в растениях. Хром обладает относительно высоким накоплением в почвах и растениях, а также влиянием на биохимические показатели. Во всех составленных рядах Ni и Co занимают преимущественно промежуточное положение. Медь и цинк обладают существенно большей связью с биохимическими процессами, несмотря на их умеренное накопление почвами и растениями. Вероятно, это обусловлено их жизненно-важными функциями в растениях. Степень накопления Pb в почвах и растениях существенно больше степени его влияния на биохимические процессы, что вероятно обусловлено адаптацией городских растений к его поступлению. Несмотря на то, что Fe участвует во многих биохимических процессах и накапливается в растениях, его степень влияния на биохимические показатели оказалось низкой. В листьях березы, произрастающей на территории Тюмени, элемент находится в диапазоне естественных концентраций, по сравнению с другими металлами, поступление которых носит антропогенный характер.

### Заключение

Накопление ТМ почвами г. Тюмени убывало относительно контроля в ряду:  $Cd > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu > Fe > Co > Mn$ . Аккумуляция металлов в листьях березы убывала относительно контроля в ряду:  $Pb > Cr > Fe > Co > Cu > Ni > Zn > Mn > Cd$ . Загрязнение городской среды приводило к росту окислительных процессов в клетках березы, что сопровождалось снижением содержания флавоноидов и активности каталазы. Увеличение содержания хлорофилла и каротиноидов в листьях березы стало главным адаптационным механизмом к накоплению ТМ, а изменение активности каталазы оказалось наиболее чувствительной ответной реакцией. В условиях низкой степени загрязнения отмечена адаптация растений по увеличению содержания флавоноидов и активности каталазы. Степень влияния металлов на биохимические показатели убывала в ряду:  $Zn \approx Cu > Cr > Ni \approx Co \approx Pb \approx Cd > Fe \approx Mn$ .

### Список литературы

1. Ахверди Д.С. Влияние тяжелых металлов на перекисное окисление липидов в вегетативных органах и семенах овса посевного (*Avena sativa* L.) // Международный журнал фундаментальных и прикладных исследований. 2020. №4. С. 36–42. doi: 10.17513/mjpf.13052.
2. Великанова Н.А., Сливкин А.И., Гапонов С.П. Изучение накопления флавоноидов травой горца птичьего, собранного в разных с экологической точки зрения районах города Воронежа и его окрестностей // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. №1. С. 181–185.
3. Воскресенский В.С., Воскресенская О.Л. Изменение активности окислительно-восстановительных ферментов у древесных растений в условиях городской среды // Вестник МарГТУ. 2011. №1. С. 75–82.
4. Королюк М.А., Иванова Л.И., Майорова Н.О., Токарев В.Е. Метод определения активности каталазы // Лабораторное дело. 1988. №1. С. 16.
5. Кушнарева О.П., Перекрестова Е.Н. Влияние различных концентраций солей меди и свинца на содержание хлорофилла и содержание углерода в листьях растений // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. №10. С. 294–297.
6. Масленников П.В. Реакция антиоксидантной системы чины приморской на действие ионов кадмия // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. №11. С. 67–70.
7. РД 52.18.191-2018. Массовая доля кислоторастворимых форм металлов в пробах почв, грунтов и донных отложений. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии.
8. РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
9. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.
10. Третьяков Н.Н. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Колос, 1998. 639 с.
11. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Мальцева Е.Ю., Фролов Е.М., Бессережнова М.И. Антиоксидантный статус растений в условиях загрязнения кадмием городской среды // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2011. №7. С. 16–23.
12. Шведова А. А., Полянский Н. Б. Метод определения конечных продуктов перекисного окисления липидов в тканях – флуоресцирующих шиффовых оснований // Исследование синтетических и природных антиоксидантов in vitro и in vivo. М.: Наука, 1992. С. 72–73.
13. Шульгин И.А., Ничипорович А.А. Расчет содержания пигментов с помощью номограмм // Хлорофилл. Минск: Наука и техника, 1974. С. 127–136.
14. Arif N., Yadav V., Singh S., Singh S., Ahmad P., Mishra R.K., Sharma S., Tripathi D.K., Dubey N.K., Chauhan D.K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals // Plant response to xenobiotics. 2016. P. 97–125. doi: 10.1007/978-981-10-2860-1\_5.
15. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – a review // Environmental pollution. 2019. Vol. 249. P. 200–207. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.020.
16. Doganlar Z.B., Doganlar O., Erdogan S., Onal Y. Heavy metal pollution and physiological changes in the leaves of some shrub, palm and tree species in urban areas of Adana, Turkey // Chemical speciation & bioavailability. 2015. Vol. 24 (2). P. 65–79. doi: 10.3184/095422912X13338055043100.
17. Maleki M., Ghorbanpour M., Kariman K. Physiological and antioxidative responses of medicinal plants exposed to heavy metal stress // Plant gene. 2017. Vol. 11. P. 247–254. doi: 10.1016/j.plgene.2017.04.006.
18. Rai P.K. Biodiversity of roadside plants and their response to air pollution in an Indo-Burma hotspot region: implications for urban ecosystem restoration // Journal of Asia-Pacific biodiversity. 2015. Vol. 9(1). P. 47–55. doi: 10.1016/j.japb.2015.10.011.
19. Wansha M., Bini C., Fontana S., Wansha A., Zilioli D.

Toxicity assessment of contaminated soils from a mining area in Northeast Italy by using lipid peroxidation assay // Journal of geochemical exploration. 2012. Vol. 113. P. 112–117. doi: 10.1016/j.gexplo.2011.09.008

20. Zwolak A., Sarzynska M., Szpyrka E., Stawarczyk K. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: a review // Water, air and soil pollution. 2019. Vol. 230. P. 164–175. doi: 10.1007/s11270-019-4221-y.

## References

1. Ahverdi D.S. Vliyanie tyazhelyh metallov na perekisnoe okislenie lipidov v vegetativnyh organah i semenah ovsy pos-evnogo (*Avena sativa* L.) [Heavy metals impact on lipid peroxidation in vegetative organs and seeds of the cultivated oat (*Avena sativa* L.) // Mezhdunarodnyj zhurnal fundamental'nyh i prikladnyh issledovanij. 2020. No 4. P. 36–42. doi: 10.17513/mjpf.13052.

2. Velikanova N.A., Slivkin A.I., Gaponov S.P. Izuchenie nakopleniya flavonoidov travoy gorca ptich'ego, sobrannogo v raznyh s ekologicheskoy tochki zreniya rajonah goroda Voronezha i ego okrestnostej [Investigation of flavonoids content in knot-grass from areas of Voronezh with different ecological situation] // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya. 2013. No 1. P. 181–185.

3. Voskresenskij V.S., Voskresenskaja O.L. Izmenenie aktivnosti oksiditel'no-vosstanovitel'nyh fermentov u drevesnyh rastenij v usloviyah gorodskoj sredy [Redox enzymes activity changes in woody plants in the urban environment] // Vestnik MarGTU. 2011. No 1. P. 75–82.

4. Koroljuk M.A., Ivanova L.I., Majorova N.O., Tokarev V.E. Metod opredeleniya aktivnosti katalazy [Method for catalase activity determination] // Laboratornoe delo. 1988. No 1. P. 16.

5. Kushnareva O.P., Perekrestova E.N. Vliyanie razlichnyh koncentracij soley medi i svinca na sodержanie hlorofilla i sodержanie ugleroda v list'yah rastenij [The impact of various copper and lead salts concentration on chlorophyll and carbon content in plant leaves] // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. 2015. No 10. P. 294–297.

6. Maslennikov P.V. Reakcija antioksidantnoj sistemy chiny primorskoj na dejstvie ionov kadmija [The response of seaside rank antioxidant systems to cadmium] // Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk. 2013. No 11. P. 67–70.

7. RD 52.18.191–2018. Massovaya dolja kislotorastvorimyh form metallov v probah pochv, gruntov i donnyh otlozhenij. Metodika izmerenij metodom atomno-absorbicijnoy spektrometrii [The acid-soluble metal form in soils and sediments. The procedure for atomic-absorption spectroscopy determination].

8. RD 52.18.289-90. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj doli podviznyh form metallov (medi, svinca, cinka, nikelja, kadmija, kobal'ta, hroma, marganca) v probah pochvy atomno-absorbicijnym analizom [The procedure for metals (Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Co, Cr, Mn) mobile forms determination in soils by atomic absorption spectroscopy].

9. Titov A.F., Kaznina N.M., Talanova V.V. Tyazhelye metally i rasteniya [Heavy metals and plants] Petrozavodsk: Karel'skij nauchnyj centr RAN, 2014. 194 p.

10. Tret'yakov N.N. Fiziologiya i biokhimiya sel'skhozaystvennyh rastenij [Physiology and biochemistry of agricultural plants]. Moscow: Kolos, 1998. 639 p.

11. Chupahina G.N., Maslennikov P.V., Mal'ceva E.Ju., Frolov E.M., Besserezhnova M.I. Antioksidantnyj status rastenij v usloviyah zagryazneniya kadmii gorodskoj sredy [Antioxidant status of plants in conditions of urban environmental pollution by cadmium] // Vestnik Baltijskogo federal'nogo universiteta im. I. Kanta. 2011. No 7. P. 16–23.

12. Shvedova A.A., Polyanskii, N.B. Metod opredeleniya

konechnykh produktov perekisnogo okisleniya lipidov v tkanyah – fluoresciuyushchih shiffovyh osnovanij [Method of Schiff bases determination in tissues] // Research of synthetic and natural antioxidants in vitro and in vivo. Moscow: Nauka, 1992. P. 72–73.

13. Shulgin I.A., Nichiporovich A.A. Raschet sodержaniya pigmentov s pomoshch'yu nomogramm [Calculation of pigments content using nomograms] // Hlorofill. Minsk: Nauka i tekhnika, 1974. P. 127–136.

14. Arif N., Yadav V., Singh S., Singh S., Ahmad P., Mishra R.K., Sharma S., Tripathi D.K., Dubey N.K., Chauhan D.K. Assessment of antioxidant potential of plants in response to heavy metals // Plant response to xenobiotics. 2016. P. 97–125. doi: 10.1007/978-981-10-2860-1\_5.

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

16. Doganlar Z.B., Doganlar O., Erdogan S., Onal Y. Heavy metal pollution and physiological changes in the leaves of some shrub, palm and tree species in urban areas of Adana, Turkey // Chemical speciation & bioavailability. 2015. Vol. 24 (2). P. 65–79. doi: 10.3184/095422912X13338055043100.

17. Maleki M., Ghorbanpour M., Kariman K. Physiological and antioxidative responses of medicinal plants exposed to heavy metal stress // Plant gene. 2017. Vol. 11. P. 247–254. doi: 10.1016/j.plgene.2017.04.006.

18. Rai P.K. Biodiversity of roadside plants and their response to air pollution in an Indo-Burma hotspot region: implications for urban ecosystem restoration // Journal of Asia-Pacific biodiversity. 2015. Vol. 9(1). P. 47–55. doi: 10.1016/j.japb.2015.10.011.

19. Wansha M., Bini C., Fontana S., Wansha A., Zilioli D. Toxicity assessment of contaminated soils from a mining area in Northeast Italy by using lipid peroxidation assay // Journal of geochemical exploration. 2012. Vol. 113. P. 112–117. doi: 10.1016/j.gexplo.2011.09.008

20. Zwolak A., Sarzynska M., Szpyrka E., Stawarczyk K. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: a review // Water, air and soil pollution. 2019. Vol. 230. P. 164–175. doi: 10.1007/s11270-019-4221-y.

Petukhov A.S., Kremleva T.A., Petukhova G.A., Kritokhin N.A. **Biochemical response of silver birch (*Betula pendula*) to heavy metal accumulation in the urban environment.**

The aim of this study was the search for interrelation between biochemical parameters of silver birch (*Betula pendula* L.) and heavy metal accumulation in Tyumen. Soil and plant samples were collected at the control site, near industrial enterprises and transport hubs of the city. The content of metals in soils and plants was determined by atomic emission spectroscopy. Biochemical parameters (lipid peroxidation products, photosynthetic pigments, flavonoids, catalase activity) were analyzed by visible spectroscopy. Heavy metal accumulation in soil relative to the control decreased in the order: Cd>Pb>Cr>Ni>Zn>Cu>Fe>Co>Mn. Metal accumulation in birch leaves relative to the control decreased in the

order: Pb>Cr>Fe>Co>Cu>Ni>Zn>Mn>Cd. Urban environment pollution led to oxidative processes in birch cells, decrease in flavonoids content and catalase activity. The increase in chlorophyll and carotenoids concentration was the main adaptive mechanism to metal accumulation, while catalase activity was the most sensitive response. The positive correlations between metal concentration and lipid peroxidation products, photosynthetic pigments were established. The concentration of flavonoids and catalase activity negatively correlated with metal content in birch and soil. According to the factor analysis, the degree of metal impact on biochemical parameters decreased in the order: Zn  $\approx$  Cu > Cr > Ni  $\approx$  Co  $\approx$  Pb  $\approx$  Cd > Fe  $\approx$  Mn.

**Keywords:** heavy metals; silver birch; lipid peroxidation; antioxidants; photosynthetic pigments.

Раскрытие информации о конфликте интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / Disclosure of conflict of interest information: The author claims no conflict of interest

**Информация о статье / Information about the article**

Поступила в редакцию / Entered the editorial office: 11.08.2023

Одобрено рецензентами / Approved by reviewers: 25.08.2023

Принята к публикации / Accepted for publication: 06.09.2023

**Информация о статье / Information about the article**

Петухов Александр Сергеевич – аспирант, ассистент, Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, E-mail: revo251@mail.ru.

Кремлева Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, директор Института химии, Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, E-mail: kreml-ta@yandex.ru.

Петухова Галина Александровна – доктор биологических наук, доцент, профессор, Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, E-mail: gpetuhova1@mail.ru.

Хритохин Николай Александрович – кандидат химических наук, доцент, профессор, Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, E-mail: kna@utmn.ru.

**Information about the authors**

Alexander S. Petukhov – Postgraduate Student, Assistant, University of Tyumen, 6, Volodarskogo st., Tyumen, 625003, Russia, E-mail: revo251@mail.ru.

Tatyana A. Kremleva – D.Sci. in Chemistry, Head of Institute, University of Tyumen, 6, Volodarskogo st., Tyumen, 625003, Russia, E-mail: kreml-ta@yandex.ru.

Galina A. Petukhova – D.Sci. in Biology, Associate Professor, Professor, University of Tyumen, 6, Volodarskogo st., Tyumen, 625003, Russia, E-mail: gpetuhova1@mail.ru.

Nikolay A. Kritokhin – Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, Professor, University of Tyumen, 6, Volodarskogo st., Tyumen, 625003, Russia, E-mail: kna@utmn.ru.

