

УДК 631.416. 8:539.261:620.3

**МЕХАНИЗМЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ НАНО- И МАКРОФОРМ CU В РАСТЕНИЯХ *HORDEUM SATIVUM* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННЫХ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ****Т.М. Минкина, Д.Г. Невидомская, В.А. Шуваева, В.С. Цицашвили, М.Н. Бурачевская***Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

Наночастицы представляют собой ультратонкодисперсные материалы с размерами, измеряемыми в нанометрах (нм; миллиардные доли метра). В окружающей среде присутствуют природные наночастицы, которые образуются естественным образом. Они представлены минеральной пылью, выдуваемой из почв, вулканической пылью, образующейся при извержении вулканов, частицами морской соли, формирующимися в океане; высокие природные уровни наноминерализации связаны с зонами разгрузки флюидно-гидротермальных горячих источников и др. Техногенные неорганические наночастицы представлены оксидами металлов [1]. По данным [2], мировое потребление техногенных наночастиц к 2019 году должно превысить 584 984 метрических тонн. На сегодняшний день нанотехнология – это относительно новая, одна из самых быстрорастущих и наиболее перспективных технологий в нашем обществе [3].

Почва является основным поглотителем наночастиц, поступающих в окружающую среду в результате производственной деятельности, в связи с чем появляется риск ухудшения экологической ситуации в регионах с повышенной концентрацией наночастиц в почвах [3, 4]. Растения играют ключевую роль в функционировании экосистем, являясь важнейшим трофическим звеном через которое воздействие наночастиц, связанных с растительным сырьем, представляет угрозу потребителям – животным и людям. Являясь важным микроэлементом для растений, Cu при низких концентрациях участвует в фотосинтетическом переносе электронов, митохондриальном дыхании, метаболизме клеточной стенки, переносе белков и мобилизации железа, а также значительно улучшает рост и развитие растений [4]. Однако, высокие концентрации Cu в растениях приводят к нарушению функции белков, хлорозу, некрозу, задержке роста и развития корней [5].

Появление высокоразрешающих методик синхротронного излучения позволяет проводить исследования по выявлению токсичности соединений металлов в макро- и наноформах и их трансформации внутри растительных тканей. В связи с этим целью настоящей работы было провести сравнительный анализ влияния макродисперсных и наночастиц соединения CuO при поступлении в ткани растения *Hordeum sativum* в рамках модельного эксперимента.

Для модельного эксперимента был использован верхний гумусово-аккумулятивный горизонт, отобранный с целинного участка (0–20 см), представленного черноземом обыкновенным мощным карбонатным среднегумусным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках учебно-опытного хозяйства «Донское» ДонГАУ (Октябрьский район Ростовской области). Загрязнение исследуемой почвы осуществляли CuO в дозе 2000 мг/кг. Для насыщения почвы использовали эталонные соединения CuO в макродисперсной форме (размер частиц – 3–5 мкм, ЧДА, CuO, двухвалентная окись меди, ГОСТ 16539–79) и CuO в наночастицной форме (размер частиц – менее 30–50 нм, производитель Alfa Aesar). На дно пластиковых сосудов объемом 1 л укладывали 3-х см слой промытого стекла в качестве дренажа. В сосуды вносили 1 кг почвы, просеянной через сито 6 месяцев при естественном освещении. В почве постоянно поддерживали наименьшую полевую влагоемкость. Опыт заложен в трехкратной повторности.

Для анализа полученных растительных образцов, насыщенных соединениями CuO, использовали синхротронные методы спектроскопии рентгеновского поглощения – XAFS (X-ray absorption fine structure). Исследования К-края Cu (8979 эВ) выполнены в Курчатовском центре синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурное материаловедение». Источником синхротронного излучения на канале 1.3б служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца «Сибирь-2».

Валовое содержание Cu в загрязненных образцах на всем протяжении модельного эксперимента оставалось постоянным на уровне внесенной дозы Cu с учетом контрольной (незагрязненной) почвы, поскольку миграция Cu за пределы сосуда не происходила.

Ранее проведенные исследования позволили установить высокую активность Cu в наноформе при воздействии с почвой. Данная форма соединения способствует более полной трансформации CuO при воздействии с компонентами почвы за период инкубации по сравнению с ионной  $Cu^{2+}$  формой [6]. Рентгеноструктурная диагностика позволила установить, что при внесении CuO в макроформе в течение периода инкубации происходит неполное растворение экзогенных соединений металла при очень высоком уровне их поступления в почву. Согласно данным рентгеновской спектроскопии XANES трансформация CuO-нано в почве приводит в основном к образованию аморфных соединений Cu с почвенными компонентами [6].

Эффективным инструментом для выявления молекулярно-пространственного положения и локального окружения поглощенного атома Cu образцы корней растений ячменя, выращенных на загрязненной почве были изучены с использованием XANES-спектроскопии, характеризующей прикраевую околопороговую область рентгеновского спектра поглощения. Прикраевая область всех экспериментальных спектров представлена на рисунке 1.

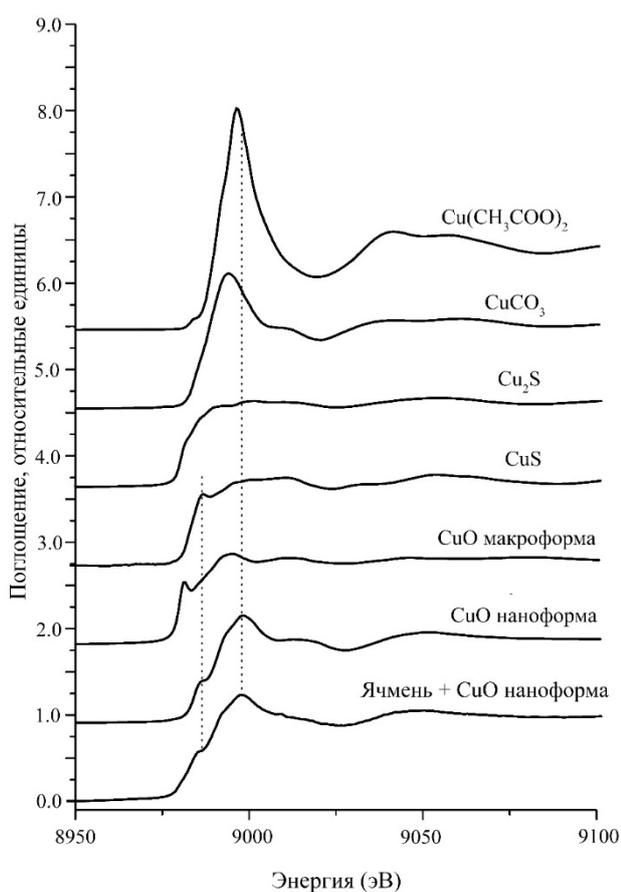


Рисунок 1 – Экспериментальные XANES спектры К-края Cu для растительных образцов ячменя (*Hordeum sativum*), выращенных при загрязнении CuO, и спектры стандартных медьсодержащих соединений

Спектры растительных образцов, выращенных при загрязнении CuO-нано, были аналогичны эталонным спектрам CuO-нано, и отличались от спектров других эталонных соединений. В результате обработки спектров и подгонки линейной комбинации было выявлено, что более 70 % атомов Cu, включенных в растения, имеют локальное окружение, типичное для CuO. Часть атомов соответствовала ближайшему окружению Cu, сходному по составу с соединением  $Cu_2O$ . Установлено, что для спектров XANES К-края при загрязнении CuO-нано выражена эффективность по механизмам поглощения Cu и биотрансформация CuO-нано относительно медьсодержащих стандартов (рис. 1). За период инкубации Cu трансформировалась в растениях, имеющих загрязнение CuO-нано по сравнению с растениями, выросшими при загрязнении макроформами CuO. Исследования тканей корней ячменя с использованием электронной микроскопии подтвердили наличие электронно-плотного материала на стенках клеток и в плазмалемме клеточных структур ячменя [7].

Таким образом, с использованием результатов подгонки линейной комбинации синхротронных методов рентгеновской спектроскопии, выявлено, что более 70 % атомов Cu, поступивших в ткани растений ячменя, имеют среду, типичную для CuO. Механизм действия оксидов и наноксидов Cu проявляется на ультраструктурном внутриклеточном уровне и показывает изменения, происходящие в корневых структурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-77-20089.

## Литература

1. Funasaka K. Detection of Pb-LIII edge XANES spectra of urban atmospheric particles combined with simple acid extraction / K. Funasaka, T. Tojo, K. Katahira, M. Shinya, T. Miyazaki, T. Kamiura, O. Yamamoto, H. Moriwaki, H. Tanida, M. Takaoka // *Science of the Total Environment*. – 2008. – Vol. 403. – P. 230–234.
2. Anjum N.A. Nanoscale copper in the soil–plant system – toxicity and underlying potential mechanisms / N.A. Anjum, V. Adam, R. Kizek, A.C. Duarte, E. Pereira, M. Iqbal, A.S. Lukatkin, I. Ahmad // *Environmental Research*. – 2015. – Vol. 138. – P. 306–325.
3. Цицашвили В.С. Воздействие наночастиц меди на растения и почвенные микроорганизмы (обзор литературы) / В.С. Цицашвили, Т.М. Минкина, Д.Г. Невидомская, В.Д. Раджпут, С.С. Манджиева, С.Н. Сушкова, Т.В. Бауэр, М.В. Бурачевская // *Вестник аграрной науки Дона*. – 2017. – № 3(39). – С. 93–100.
4. Raven J.A. The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O<sub>2</sub>-evolving organisms / J.A. Raven, M.C. Evans, R.E. Korb // *Photosynthesis Research*. – 1999. – Vol. 60. – P. 111–150.
5. Dimkra C.O. Fate of CuO and ZnO nano – and microparticles in the plant environment. *Environ* / C.O. Dimkra, D.E. Latta, J.E. McLean, D.W. Britt, M.I. Boyanov, A.J. Anderson // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – Vol. 47. – P. 4734–4742.
6. Burachevskaya M. Transformation of copper oxide and copper oxide nanoparticles in the soil and their accumulation by *Hordeum sativum* / M. Burachevskaya, T. Minkina, S. Mandzhieva, T. Bauer, D. Nevidomskaya, V. Shuvaeva, S. Sushkova, R. Kizilkaya, C. Gülserb, V. Rajputa. *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00857-7>.
7. Fedorenko A.G., Minkina T., Chernikova N., Fedorenko G., Mandzhieva S.S., Rajput, V.D., et al. The toxic effect of CuO of different dispersion degrees on the structure and ultrastructure of spring barley cells (*Hordeum sativum distichum*). *Environmental Geochemistry and Health*. – 2020. – <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00530-5>.