

ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ

Исследовано влияние ультрадисперсных порошков железа, меди, кобальта при обработке семян растений лапчатки гусиной и горца птичьего на накопление каротина, аскорбиновой кислоты и углеводов. Определено сравнительное содержание металлов в почве до и после посадки растений. Ключевые слова: железо, медь, кобальт, влияние, почва, растения.

В последнее время активно используются нанопорошки металлов как микроудобрения [1, 2, 3] и биостимуляторы [1, 4]. Однако большая удельная поверхность наноматериалов и ее особые свойства могут усилить механизмы, связанные с токсичным действием наноматериалов на живые организмы и окружающую среду [5]. Важно оценить действие наноматериалов в системе почва – растение – человек. Эколого-биологическая безопасность растений и биологически активных соединений, выделенных из них, при обработке нанопорошками металлов важна при применении растений как лекарственных препаратов.

Одним из важнейших показателей, характеризующих биологическое состояние семян, являются посевные качества, то есть энергия прорастания, лабораторная всхожесть, сила роста и другие. Эти показатели отражают не только скорость прорастания семян, их способность давать жизнеспособные всходы и преодолевать сопротивление почвы, но и косвенно указывают на уровень обменных процессов, протекающих в семенах и проростках. Поэтому изучение закономерностей ответной реакции семян на предпосевную обработку ультрадисперсными порошками металлов (УДПМ) позволяет оценить эффективность их действия. Нами были исследованы изменения в растениях при накоплении ими аскорбиновой кислоты, каротина и действие нанопорошков на структуру углеводов.

Материалы и методы

Металлы в ультрадисперсной форме – нанопорошки размером 20-50 нанометров были получены химико-металлургическим методом в лаборатории нанодисперсных систем НИТУ «МИСиС». Величину удельной поверхности определяли на Quantachrome Nova 1200 методом

низкотемпературной адсорбции азота. Погрешность измерений величины удельной поверхности составляет 5%. По данным измерений величины удельной поверхности образцов определяли значение среднего эффективного размера частиц.

Суспензию нанопорошков получали согласно ТУ 931800-001-42720760-96, методом диспергирования навески порошка в воде в ультразвуковой ванне модели ПСБ-5735-05 в течение 3-5 мин. Количественное определение металлов в почве и растениях проводили атомно-адсорбционным методом (ГОСТ 30178-96) с использованием вытяжки 1 н раствором HNO_3 для кобальта, 1 н раствором H_2SO_4 – для железа и меди.

Энергетическую эффективность предпосевной обработки семян УДПМ определяли в соответствии с методическими указаниями по энергетической оценке технологии возделывания сельскохозяйственных культур [6].

Аскорбиновую кислоту определяли [7] титрованием вытяжки раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола до розового окрашивания.

Определение каротина проводили колориметрическим методом [8].

Выделение и исследование углеводов из растений проводили водной экстракцией с последующим осаждением полисахаридов этиловым спиртом.

Количественные определения карбоксильных и метоксильных групп проводили титрометрическим методом [9]. Элементы структуры определяли гидролизом выделенных углеводов серной кислотой, методом периодатного окисления и метилирования по [10].

Количество нейтральных и метилированных моносахаридов определяли на хроматографе марки ЛХМ5 в виде ацетилованных альдононитрилов [13].

Таблица 1. Физико-химические характеристики выделенных полисахаридов

Растение горец птичий	Выделение полисахаридов	[α] ²⁰ _D	Содержание уроновых кислот, %	Относительное содержание моносахаридов					
				галактоза	глюкоза	манноза	ксилоза	арабиноза	рамноза
без	исходный	+116	46	14	1	+	+	28	4
с УДП Со	исходный	+126	42	29	3	2	1	2	22

Полученные данные обрабатывали методами вариационной статистики с определением среднеарифметического значения (M), среднеквадратичного отклонения (y), стандартной ошибки средних величин (m). Степень достоверности определяли по критерию Стьюдента при уровне значимости 95% (p<0,05). Статистическую обработку проводили с использованием компьютерных программ Microsoft Excel. Полученные данные обрабатывали методом корреляционного анализа и оценивали его уровень значимости (p<0,05) [11].

Результаты и обсуждение

Судя по энергии прорастания и лабораторной всхожести, УДПМ стимулируют ростовые процессы растений. Обработка семян лапчатки гусиной УДП Fe и УДП Cu в дозе 0,03 г на гектарную норму посева способствовала достоверному повышению всхожести, изменению первичных ростков и корешков. Под действием УДПМ на экспериментальных участках были сформированы более высокие побеги с повышенным числом листьев и более крупными листовыми пластинками, чем на контрольном участке. На 7 дней раньше наступило цветение. Видимо, на ранних этапах прорастания семян УДПМ в силу высокой диффузионной способности проникают во внутриклеточные структуры корней и ростков, воздействуя на окислительно-восстановительные процессы, активируя медь – и железосодержащие ферменты (пероксидазы, полифенолоксидазы, цитохромы).

По результатам двухлетних исследований содержание аскорбиновой кислоты под действием УДПМ в надземной части лапчатки гусиной превышало контроль на 31,0–31,4%. Максимальное накопление наблюдали при обработке семян УДП Cu. В фазу цветения уровень каротина повысился по отношению к контролю на 41,3–50%, в вариантах с УДП Cu – на 26,1–32,6% и с УДП Fe – на 23,9–32,6%. Повысилось и содержание водорастворимых полисахаридов в

зеленой массе лапчатки гусиной на 27,3-30,0% в зависимости от металла и сроков вегетации.

Такие же результаты наблюдали при обработке семян горца птичьего УДП-Со. Растение имело более мощную по сравнению с необработанным растением надземную часть. В фазу цветения превышение количества витамина С к контролю составило 24,3-36,7%. Увеличилось и содержание каротина на 13,1–31,6%.

Выход водорастворимых полисахаридов увеличился до 15%. При исследовании углеводов аналогично [11] были определены их физико-химические характеристики (таблица 1) и некоторые элементы структуры.

Как видно из полученных результатов, кобальт повлиял на изменение моносахаридного состава растения. Это позволяет предположить, что в ходе развития изменялась направленность отдельных физиологических и синтетических процессов, необходимых для более полного развития растений, так как моносахариды выполняют разную роль в жизнедеятельности растений, в частности одни участвуют в образовании органических кислот, другие – сложных эфиров, третьи являются мономерами полисахаридов.

Изменения физико-химических характеристик по стадиям вегетации растения представлены в таблице 2.

Согласно таблице под влиянием УДП кобальта возрастает зольность полисахаридов. Результаты анализа водной вытяжки свидетельствуют об увеличении содержания калия на 11,9%, кальция на 10,5%, фосфора на 13% по сравнению с контролем.

Для исследования полисахаридного состава и гомогенных фракций полисахариды, выделенные из надземных частей горца птичьего в период их максимального накопления, подвергали фракционированию раствором Фелинга. Были выделены два полисахарида, отличающиеся по моносахаридному составу. Полисахарид-1 содержал до 80% галактуроновой кислоты и до 10% – рамнозы. Полисахарид-2 состоял практически полностью

Таблица 2. Характеристики полисахаридов, выделенных из надземных частей горца птичьего (средние данные 2000-2004 гг.)

Дата	Группа	Выход, %	Зольность, %	$[\alpha]^{20}_D$, град.	Содержание в % массы абсолютно сухого полисахарида	
					уроновых кислот	метоксигрупп
8-12.07	Контроль	6,2	18,4	+108	46,2	3,82
	УДП Со	6,9	22,3	111	37,2	3,80
15-22.07	Контроль	7,4	19,9	+112	45,3	3,80
	УДП Со	12,2	24,2	+123	40,7	4,20
22-25.08	Контроль	12,8	18,2	+118	47,8	4,35
	УДП Со	14,2	21,1	+122	42,2	4,60
25.08-05.09	Контроль	5,8	18,3	+120	47,3	4,14
	УДП Со	11,6	22,7	+128	43,8	4,70

Таблица 3. Физико-химические характеристики выделенных полисахаридов

Растение горец птичий	Выделение полисахаридов	$[\alpha]^{20}_D$	Содержание уроновых кислот, %	Относительное содержание моносахаридов					
				галактоза	глюкоза	манноза	ксилоза	арабиноза	рамноза
без	1	+256	79	-	-	-	-	-	+
с УДП- Со	1	+284	92	-	-	-	-	-	+
без	2	+36	+	1	+	+	-	6	4
с УДП- Со	2	+56	+	3	1	1	-	8	1

тью из нейтральных моносахаридов. Сравнительные характеристики полисахаридов 1 и 2, обработанных и не обработанных кобальтом, представлены в таблице 3.

Сочетанием методов газо-жидкостной, бумажной, тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии с данными метилирования и периодатного окисления получены результаты, позволяющие определить элементы структуры. Под действием УДПМ возросло количество галактуроновой кислоты в цепи полисахарида-1. Соотношение остатков галактуроновой кислоты и рамнозы в полимерной цепи 8:1 горца птичьего и 9:1 для горца, семена которого перед посадкой были обработаны УДП кобальта. Молекулярные массы 15900 и 17100 а.е.м. соответственно. Полисахариды-2 характеризуются малым содержанием уроновых кислот и, как следствие, проявляют низкие оптические активности. Обработка кобальтом увеличила молекулярную массу полисахарида-2 до 19300 а.е.м. Таким образом, обработка семян горца птичьего УДП кобальта увеличивает количество точек ветвления в цепи полисахарида, и, как следствие, увеличивается его молекулярная масса.

При изучении острой токсичности полисахарида, выделенного из горца птичьего после об-

работки семян перед посадкой УДП Со, определить LD_{50} оказалось невозможным из-за чрезвычайно низкой токсичности полисахарида. Введение его в максимально возможной дозе [1г/кг] в сутки не вызывало изменений общего состояния животных и состава периферической крови.

Обработка семян перед посадкой УДПМ не влияет на содержание данных элементов в почве. Химический анализ почвы на содержание железа, меди и кобальта после уборки урожая показал, что их уровень практически не изменялся независимо от видов и доз УДПМ и был на уровне контроля. Содержание меди, железа и кобальта на контрольных участках до посадки семян, обработанных УДПМ, и после уборки урожая представлено в таблице 4.

Следовательно, металлы в ультрадисперсном состоянии обладают высокой адсорбционной способностью, не ссыпаются с поверхности семян при посадке и не загрязняют почву.

Выводы

1. Ультрадисперсные порошки металлов стимулируют рост и развитие лекарственных растений. При обработке семян растений порошками не изменилось содержание данных металлов в почве. Действие порошков увеличива-

Таблица 4. Содержание микроэлементов в почве, мг/кг

Группы		2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.
УДП Fe	до посева	17,33*	17,10	17,40	16,90
	после уборки	17,29	17,19	17,43	17,10
УДП Си	до посева	17,11**	16,90	17,20	17,10
	после уборки	17,20	17,00	17,13	17,12
УДП Со	до посева	1,33***	1,39	1,30	1,32
	после уборки	1,23	1,33	1,30	1,29

*НСР_{0,05} 0,23, ** НСР_{0,05} 0,21, *** НСР_{0,05} 0,11 . Для серых лесных почв ОДК_{Си} – 66,0, ОДК_{Со} – 5,0

ет всхожесть, энергию прорастания и урожайность на 25,5-32,1%.

2. Под действием нанопорошков металлов по отношению к контролю увеличилось содержание биологически активных веществ растений: аскорбиновой кислоты на 24-37%, каротина на 23-50%, углеводов на 23-50% в зависимости от металла, растения и сроков вегетации.

3. Из надземных частей горца птичьего, семена которого обработаны УДП Со, выделены водорастворимые полисахариды, отно-

сящиеся к гликуроногликанам. Данные биополимеры состоят из двух отличающихся по физико-химическим свойствам фракций: 1 – основным компонентом которой является полигалактуроновая кислота (79-92%) и 2 – содержащей набор нейтральных углеводов: рамнозу, арабинозу, ксилозу, галактозу и глюкозу. Влияние кобальта заключается в увеличении разветвленности, молекулярной массы отдельных фракций и увеличении выхода полисахаридов до 15%.

Список использованной литературы:

1. Коваленко, Л.В. Биологически активные нанопорошки железа / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис. – М.: Наука. – 2006. – С. 126.
2. Райкова А.П., Паничкин Л.А. Предпосевная обработка семян. Доклады ТСХА. - М., 2001.
3. Чурилов Г.И., Сушилина М.М. Нанокристаллические металлы как экологически чистые микроудобрения // Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий: сб. науч. тр. вып. 3. Рязань, 2008, с. 84-86.
4. Г.И. Чурилов, Ю.Н. Иванычева, Г.Э. Фолманис. Действие на кроликов железа и меди в ультрадисперсной форме при их введении в организм животных с кормом // Кролиководство и звероводство, 2008, №6, с. 8-10.
5. Глушенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П. Сравнительная токсичность солей и наночастиц металлов и особенность их биологического действия // Материалы Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века». – М., 2006. - С. 93-95.
6. Едранова Е.А. Методические указания по энергетической оценке технологии возделывания сельскохозяйственных культур. – 2002. – С. 30.
7. Ивченко Г.М., Кушманова О.В. Руководство к практическим занятиям по биологической химии. – М.: «Медицина», 1966. – С. 282.
8. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. – М.: МГУ, 2001. – С. 688
9. Арасимович, В.В. Методы анализа пектиновых веществ гемицеллюлоз и пектологических ферментов в плодах / В.В. Арасимович, С.В. Балтача, Н.П. Пономарева. – Кипенев: Изд-во АН СССР, 1970. – С. 84.
10. Уистлер, Р. Методы химии углеводов / Р. Уистлер, М. Уолфром. – М.: Мир, 1975. – С. 446.
11. Ефимова М.Р. Общая теория статистики / Под редакцией М.Р. Ефимовой, Е.В. Петровой, В.Н. Румянцев. – М.: «Инфа-М», 1999. – 416 с.
12. А.И. Яковлев, Г.И. Чурилов, А.И. Гинак. Полисахаридный состав *Polydonum aviculare* // ХПС. – 1985. – №5. С. 619-622.
13. Easterwood V.M. Carbohydrate analysis by gas chromatography of acetylated aldononitriles. / Easterwood V.M, Huff B.J.L. // Svenak papperstidn.-1969.- vol. 72.- №23. – S. 768-772.

Churilov G. I.

INFLUENCE OF NANOPOWDERS OF IRON, COOPER, COBALT IN SOIL-PLANT SYSTEM

The influence of ultradisperser powders of iron, copper, cobalt at processing of plant seeds of *Argentina anserina* and mountaineer bird, on the accumulation of carotene, ascorbic acid and carbohydrates is researched in this article. The author determined the comparative content of metals in the soil before and after planting.

Key words: iron, copper, cobalt, influence, soil, plants.

Сведения об авторе: Чурилов Геннадий Иванович, заведующий кафедрой биоорганической и органической химии Рязанского государственного медицинского университета имени академика И.П. Павлова, кандидат химических наук, доцент
Тел.: 89109013298, e-mail: www.genchurilov@yandex.ru