

УДК 632.95.02:577.118:57.084

Влияние пестицидов на содержание тяжёлых металлов и молекулярную динамику растительных природных соединений

Умаров Н. Н.¹, Шукуров Т.², Абдуллаев С. Ф.²

¹ Худжандский государственный университет имени академика Б. Гафурова
Худжанд, Таджикистан,
nasimchon-74@mail.ru

² Физико-технический институт имени С. У. Умарова НАНТ
Душанбе, Таджикистан,
t_shukurov@mail.ru

Методом инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследовано влияние 1 % пестицида «Ураган форте» с водой на содержание тяжёлых металлов и молекулярную динамику функциональных групп листьев подорожника ланцетного *Plantago lanceolata* L. и каперса колючего *Capparis spinosa* L. В результате ИК-спектроскопического анализа выявлено, что при взаимодействия растения с пестицидом происходит изменение положение максимумов полос поглощения валентных и деформационных колебаний функциональных групп ОН, СН, –С=О–, –С=C– и других. Установлено, что пестициды уменьшают количество функциональных групп, в частности, гидроксильных групп от 600 до 1350 относительных единиц и энергию межмолекулярного взаимодействия гидроксильных групп, о чём свидетельствуют смещения максимумы полос в низкочастотную область от 20 до 80 см⁻¹. На основе рентгенофлуоресцентного анализа выявлено, что у обработанных образцов растений изменяется количество микроэлементов (тяжёлых металлов); для подорожника ланцетного, кроме цинка, меди и ванадия, которые увеличиваются (относительно исходных) от 1,1 до 4,5 раза, другие определённые микроэлементы как стронций, арсений, хром и так далее, уменьшаются (относительно исходных) от 45 до 1,1 раза; для каперса колючего, кроме никеля и кобальта, которые увеличиваются от 3,5 до 63 раз, другие микроэлементы – стронций, арсений, свинец и так далее уменьшаются от 5 до 1,1 раза. Определено, что 1 % пестицид «Ураган форте» повреждает как органические вещества функциональных групп, так и неорганические вещества микроэлементов исследованных растений. Полученные молекулярно-динамические и спектроскопические характеристики растений могут быть использованы в пищевой промышленности, медицине, фармакологии и других отраслях народного хозяйства, а также при экологическом мониторинге окружающей среды.

Ключевые слова: функциональная группа, тяжёлые металлы, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Сорняки это дикорастущего растения обитают на сельскохозяйственных угодьях и снижают величину и качество продукции растений. Известно, что применяются различные методы борьбы с сорной растительностью: агротехнические, биологические и широко распространённый метод борьбы с сорными растениями является химическая обработка пестицидами (Куликова, Лебедева, 2010; Мельников, Мельникова, 1997).

При химической обработке растений пестициды, вероятнее, остаются в составе растений до нескольких недель. По литературным данным, остатки пестицидов в составе растений можно определить с применением методов калориметрии, различных способов хроматографии, масс-спектроскопии и другие (Мельников, Мельникова, 1997; Чиркова, 2002; Юсупов и др. 2019). Однако, эти методы не дают быстрого и надёжного приобретения информации о количественном содержании функциональных групп и микроэлементов в объектах растительного происхождения.

Цель работы – уточнение влияния пестицидов на содержание тяжёлых металлов (ТМ) и молекулярную динамику функциональных групп подорожника ланцетного *Plantago lanceolata* L. и каперса колючего *Capparis spinosa* L. с применением методов инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для определения влияния пестицидов на формирование структуры и межмолекулярных взаимодействий функциональных групп листьев растений, обработанных пестицидами и необработанных (исходных), в настоящей работе применён метод ИК-спектроскопии (инфракрасной спектроскопии).

Известно что, метод ИК-спектроскопии является одним из самых эффективных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул, важнейшим физико-химическим методом исследования конформационной подвижности, межмолекулярного взаимодействия и строения вещества. Сведения, получаемые при анализе ИК-спектров, позволяют делать важные заключения о строении и динамике молекул. Характеристичность ИК-спектров проявляется в том, что они чувствительны как к структурным изменениям в молекуле, например, конформационным переходам, так и к действию внешних факторов, как химическая обработка.

Образцы приготовлены из листьев подорожника ланцетного (ПЛ), каперса колючего (КК) и получены ИК-спектры согласно методике (Умаров и др., 2014, 2016).

Для выяснения влияния 1 % пестицида «Ураган форте» на некоторые микроэлементов растений были определены тяжёлые металлы (ТМ). Относительное количество тяжёлых металлов в листьях растений анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра марки Спектроскан Макс-G, предназначенного для анализа различных образцов, в том числе растений (Абдуллаев и др., 2019; Рахматов и др., 2019).

Количественный анализ исследуемых образцов может быть осуществлён только лишь в том случае, если концентрация анализируемого элемента попадает в диапазон значений, в котором построен градуированный график аналита.

Количественный анализ исследуемых образцов может потребовать выполнения не менее двух измерений для оценки воспроизводимости результата. При удовлетворительных результатах проверки среднее арифметическое значение двух измерений принимают в качестве результата анализа. В методике выполнения измерений регламентируются условия выполнения измерений, подготовка к выполнению измерений, отбор и подготовка проб, обработка и оформление результатов анализа и прочее (Ширкин, 2009).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что любая молекула или индивидуальное вещество имеют собственный колебательный спектр, отличающийся от спектров других веществ индивидуальным рядом полос поглощения с определёнными частотами, по которым можно идентифицировать вещество.

На рисунке 1 приведены примеры ИК-спектров образцов листьев ПЛ и КК в области частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, обработанных пестицидом и необработанных (исходных). Из рисунка видно, что в области частот валентных колебаний гидроксильных групп для всех образцов появляются полосы поглощения при частотах около 3200 и 3120 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям сильных межмолекулярных и внутримолекулярных связей ОН-групп, а в области валентных колебаний метильных и метиленовых групп имеются полосы поглощения при 2900 и 2890 см^{-1} .

В области частот $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ в образцах появляются ряд полос, соответствующих валентным и деформационным поглощениям --C=C-- , C=N , C--O--N , CH и OH групп при частотах около 1600 , 1580 , 1380 .

В таблице 1 приведены основные положения максимумов полос поглощения листьев ПЛ и КК. Из рисунка и таблицы 1 видно, что происходит изменение положения максимумов полос поглощения валентных и деформационных колебаний функциональных групп ОН, CH , --C=O-- , --C=C-- и других; это, очевидно связано с взаимодействием пестицидов и функциональных групп растений, что чётко отражается в ИК-спектрах. Также для других

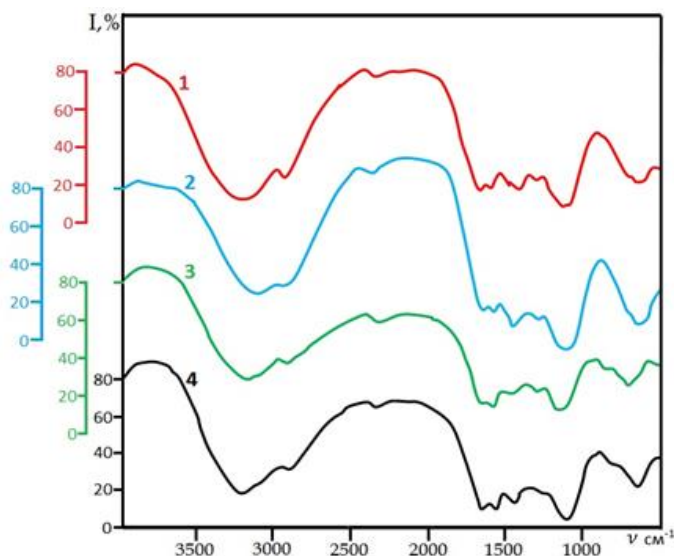


Рис. 1. ИК-спектры подорожника ланцетного и каперса колючего
 1 – подорожник ланцетный исходный, 2 – подорожник ланцетный обработанный пестицидом; 3 – каперс колючий исходный, 4 – каперс колючий обработанный пестицидом.

Таблица 1

Положение максимумов полос поглощения листьев подорожника ланцетного и каперса колючего в области частот 1200–3600 см^{-1}

ПЛ исх., см^{-1}	ПЛ обр., см^{-1}	КК исх., см^{-1}	КК обр., см^{-1}
3200	3120	3200	3180
2900	2910	2890	2900
1580	1600 сл.	1600	1590
1520	1510	1500	1510
1410	1430 сл.	1380	1400
1380	1370	1370	1360

Примечания к таблице. ПЛ исх. и ПЛ обр. – подорожник ланцетный исходный и обработанный пестицидами; КК исх. и КК обр. – каперс колючий исходный и обработанный пестицидами.

частей исследованных растений определены положения частот некоторых функциональных групп, эти параметры неравнозначны.

В таблице 2 приведены сравнительные экспериментальные результаты спектральных параметров составных частей растений. Из данных таблицы 2 видно, что все параметры, характеризующие физико-химические свойства функциональных групп листьев исследованных растений, изменяются.

По анализу спектральных характеристик можно предположить, что пестициды непосредственно влияют на энергию межмолекулярных взаимодействий и количество гидроксильных групп, о чём свидетельствуют смещения максимумов полос поглощения от 20 см^{-1} до 80 см^{-1} и изменения интегральной интенсивности от 600 до 1350 относительных единиц.

Известно, что растения постоянно нуждаются в определённых количествах микроэлементов (Mn, B, Sr, Si, Ti, Zn, Li, Ba, Br, F, Rb, Sn, Ni, As, Mo, Co, Se, J и другие). Также в незначительных количествах растениям требуются ультрамикроэлементы (Ge, Pb,

Hg, Ag, Au, Ra), Микроэлементы, постоянно содержащиеся в организмах, включаются в обмен веществ в составе биологически активных соединений и являются незаменимыми. При недостатке или избытке в растениях микроэлементов наблюдаются нарушения роста и развития (Березина, Афанасьева 2009).

Таблица 2

Спектральные характеристики листьев подорожника ланцетного и каперса колючего

Вид	ν , см ⁻¹	0,5 ν , см ⁻¹	Интегральная интенсивность
ПЛ исх.	3200	700	4210
ПЛ обр.	3120	720	2861
КК исх.	3200	780	2583
КК обр.	3180	710	1982

Примечания к таблице. ПЛ исх. и ПЛ обр. – подорожник ланцетный исходный и обработанный пестицидами; КК исх. и КК обр. – каперс колючий исходный и обработанный пестицидами; ν – частота максимумов полос поглощения гидроксильных групп; 0,5 ν – полуширина полос поглощения гидроксильных групп; интегральная интенсивность – интегральная интенсивность гидроксильных групп

В таблице 3 приведены результаты анализа микроэлементов тяжёлых металлов листьев растений, обработанных и исходных. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа видно, что пестициды влияют на количественное содержание тяжёлых металлов в составе растений.

Таблица 3

Содержание тяжёлых металлов в листьях подорожника ланцетного и каперса колючего, обработанных пестицидами, и на чистой территории, мг/кг воздушно-сухой массы

Металлы и их оксиды	Единица измерения	ПЛ-исх.	ПЛ-обр.	КК-исх.	КК-обр.
Sr	мг/кг	105,3	102,3	114,7	110,6
Pb	мг/кг	2,840	2,240	95,80	84,60
As	мг/кг	32,62	11,13	41,99	8,500
Zn	мг/кг	55,29	84,88	119,1	95,61
Cu	мг/кг	44,10	46,90	46,80	46,40
Ni	мг/кг	54,50	1,170	1,760	112,0
Co	мг/кг	18,20	10,60	11,10	39,90
Fe ₂ O ₃	%	1,119	1,112	1,092	1,090
MnO	мг/кг	249,3	187,2	152,9	71,99
Cr	мг/кг	77,10	48,40	799,0	228,0
V	мг/кг	22,30	112,9	2856	1165

Примечание к таблице. ПЛ исх. и ПЛ обр. – подорожник ланцетный исходный и обработанный пестицидами; КК исх. и КК обр. – каперс колючий исходный и обработанный пестицидами. Тяжелые металлы; Sr – стронций, Pb – свинец, As – арсений, Zn – цинк, Cu – медь, Ni – никель, Co – кобальт, Fe₂O₃ – оксид железа, MnO – оксид марганца, Cr – хром, V – ванадий.

Из таблицы видно, что кроме Zn, Cu и V которые увеличиваются для обработанных пестицидами листьев ПЛ количество других элементов ТМ уменьшается от 45 до 1,1 раза. Для КК, кроме Ni и Co, другие микроэлементы уменьшаются от 5 до 1,1 раза. Пестициды, очевидно, поглощают микроэлементы листьев растений и в зависимости от типа ТМ.

ВЫВОДЫ

1. Пестицид непосредственно влияет на значения спектроскопических параметров листьев подорожника ланцетного и каперса колючего.

2. Пестицид «Ураган форте» повреждает гидроксильных групп листьев подорожника ланцетного до 65 % и каперса колючего до 75 % относительно исходных данных, свидетельствующие о структурном изменении в составе веществ.

3. Установлено, что пестициды непосредственно изменяют межмолекулярные взаимодействия функциональных групп и уменьшают их энергию, о чём свидетельствуют смещения частота максимумов полос поглощения гидроксильных групп в низкочастотную область спектра до 20 см^{-1} для каперса колючего и до 80 см^{-1} для подорожника ланцетного.

4. Выявлено, что пестициды влияют на количество неорганических веществ, то есть содержания ТМ и микроэлементов в обработанных образцах листьев подорожника ланцетного, кроме Zn, Cu и V, другие микроэлементы заметно уменьшаются, а для каперса колючего, кроме Ni и Co, другие микроэлементы тоже уменьшается.

5. Определено, что пестицид «Ураган форте» повреждает как органические вещества, так и неорганические вещества в составе объектов растительного происхождения.

Благодарности. Авторы выражают признательность руководству ФТИ имени С. У. Умарова НАНТ и научно-исследовательского института Национального университета Таджикистана за всестороннюю поддержку по проведению научно-экспериментальных работ.

Список литературы

- Абдуллаев С. Ф., Сафаралиев Н. М., Партоев К. Исследование биологического поглощения тяжёлых металлов растением – фиторемедиантом – топинамбуром (*Helianthus tuberosus L.*) // Химическая безопасность. – 2019. – Т. 3, № 1. – С. 110–117.
- Березина Н. А., Афанасьева Н. Б. Экология растений. – М.: Издательский центр «Академия». 2009. – 400 с.
- Куликова Н. А., Лебедева Г. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения. – М.: Книжный дом «Либроком», 2010. – 152 с.
- Мельников Н. Н., Мельникова Г. М. Пестициды в современном мире // Соревский образовательный журнал – 1997. – № 4. – С. 33–37.
- Рахматов М. Н., Маслов В. А., Абдуллаев С. Ф. Распределение тяжёлых металлов в пробах атмосферного аэрозоля Северного Таджикистана // Ученые записки Худжанского государственного университета имени академика Б. Гафурова. Естественные и экономические науки. – 2019. – Т. 50, № 3. – С. 46–57.
- Умаров Н., Давлатмамадова С. Ш., Шукуров Т., Усмонов А., Марупов Р. Исследование молекулярных свойств листьев донника лекарственного (*Melelotus officinalis (L.) Pall.*) методом ИК-спектроскопии // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57, № 1. – С. 32–36.
- Умаров Н. Н., Шукуров Т., Юсупов И. Х., Марупов Р. Исследования влияния дозы радиационного фона на спектральные характеристики лекарственного донника (*Melilotus officinalis L.*) методом ИК- и ЭПР-спектроскопии // Ученые записки Худжанского государственного университета имени академика Б. Гафурова. Естественные и экономические науки. – 2016. – № 4 (39). – С. 52–60.
- Чиркова Т. В. Физиологические основы устойчивости растений. – СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2002. – 244 с.
- Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды. – Владимир: Издательство Владимирского государственного университета, 2009. – 65 с.
- Юсупов И. Х., Умаров Н. Н., Марупов Р. // Влияние пестицидов на молекулярную структуру растения подорожника ланцетного (*Platago lanceolata L.*) Ученые записки Худжанского государственного университета имени академика Б. Гафурова. Естественные и экономические науки. – 2019. – № 4 (51). – С. 25–30.

Umarov N. N., Shukurov T., Abdullayev S.F. The effect of Pesticides on the Content of Heavy Metals and Molecular Dynamics of Natural Plant Compounds // Ekosistemy. 2020. Iss. 24. P. 152–157.

The paper studies the effect of 1% pesticide «Hurricane forte» in combination with water upon the content of heavy metals and molecular dynamics of functional groups of leaves of plantain *Plantago lanceolata* L. and caper prickly *Capparis spinosa* L. using the methods of infra-red spectroscopy and Roentgen-fluorescent analysis. The result of IR-spectroscopical analysis revealed that when a plant interacts with a pesticide there occurs an alteration of the state of maximums relating to the stripes absorbing valent and deformational vacillations of functional groups OH, CH, –C=O –, –C=C– and others. It is proved that pesticides reduce the number of functional groups; in particular, hydroxyl groups from 600 to 1350 relative units and the energy of intermolecular interaction of hydroxyl groups, as evidenced by the shift of the band maxima to the low-frequency region from 20 to 80 cm⁻¹. Based on x-ray fluorescence analysis, the authors found out that number of microelements (heavy metals) changes in processed samples of plants: for plantain lanceolate certain microelements, such as strontium, arsenium, chromium and etc. decrease from 45 to 1.1 opposite to zinc, copper and vanadium which increase from 1.1 up to 4.5 times (compared with the initial indices); for caper prickly, nickel and cobalt increase from 3.5 to 63 times, but strontium, arsenium, lead and etc. decrease from 5 to 1.1 times. It is revealed that 1 % pesticide «Hurricane forte» damages both organic substances of functional groups and non-organic substances of microelements of the studied plants. The obtained molecular-dynamic and spectroscopic features of plants can be used in food industry, medicine, pharmacology and other branches of national economy, as well as in environmental monitoring.

Key words: functional group, heavy metals, , x-ray fluorescence analysis, IR-spectroscopy.

Поступила в редакцию 15.05.20