

НАКОПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ *CALLA PALUSTRIS* ИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ С РАЗНОЙ ТОКСИЧЕСКОЙ НАГРУЗКОЙ

Г.И. Ширяев, Г.Г. Борисова, М.Г. Малева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

Аннотация. В условиях существенного роста техногенных нагрузок увеличивается загрязнение как наземных, так и водных экосистем различными поллютантами, в том числе тяжелыми металлами (ТМ). Прибрежно-водные растения (гелофиты) являются важными компонентами водных экосистем, однако их ответные реакции на длительное техногенное воздействие изучены недостаточно. Цель работы – оценить уровень накопления ТМ в разных органах *Calla palustris* L. (белокрыльник болотный) и физиолого-биохимические показатели (содержание фотосинтетических пигментов, продуктов перекисного окисления липидов и некоторых неферментативных антиоксидантов) этого гелофита в зависимости от уровня токсической нагрузки. Объектом исследования были растения *C. palustris*, отобранные в водоемах Челябинской области, находящихся на разном удалении от предприятия АО «Карабашмедь», г. Карабаш. Оценку уровня загрязнения воды и седиментов проводили по значению суммарного индекса токсической нагрузки (Si), рассчитанного по содержанию Cu, Ni, Zn, Mn, Pb и Cd. Было выделено 4 участка с разной степенью загрязнения воды и седиментов ТМ: от фоновой – на У-1 ($Si = 1$), до очень высокой – на У-4 ($Si = 105$ и 37 для поверхностных вод и седиментов, соответственно). Отмечена высокая положительная корреляция между концентрацией ТМ в поверхностных водах/седиментах и их содержанием в органах *C. palustris* (в среднем $r_s = 0,80$; $p = 0,005$). Накопление ТМ происходило преимущественно в корнях: коэффициент транслокации в листья был ≤ 1 . Содержание вспомогательных пигментов оказалось более устойчивым к высокому уровню полиметаллического загрязнения по сравнению с хлорофиллом а, количество которого было на 25% ниже у растений на У-4. Количество малонового диальдегида в листьях *C. palustris* напрямую коррелировало со степенью токсической нагрузки ($r_s = 0,73$; $p = 0,007$) и было в 1,7 раз выше у растений на У-4. При этом количество таких неферментативных антиоксидантов, как растворимые тиолы и фенолы (особенно флавоноиды) достоверно увеличивалось, что свидетельствует об их важной роли в поддержании редокс-баланса гелофита.

Ключевые слова: гелофит, адаптивные реакции, фотосинтетические пигменты, перекисное окисление липидов, неферментативные антиоксиданты

Неуклонный рост населения и активизация хозяйственной деятельности сопровождаются усилением техногенных нагрузок на естественные экосистемы, в том числе водные. Тяжелые металлы (ТМ) относятся к широко распространенным поллютантам. В отличие от органических веществ, ТМ не разлагаются, а накапливаются и длительное время остаются в среде, оказывая негативное действие на биоту [1]. Многие ТМ являются эссенциальными элементами, необходимыми для нормального роста и развития живых организмов, поэтому они легко усваиваются фи-

тобионтами. Это приводит к накоплению металлов в различных органах растений, что, с одной стороны, может вызывать интоксикацию и распространение ТМ по цепям питания, а с другой, – позволяет использовать высшие водные растения при проведении фиторемедиационных мероприятий [2, 3].

Одним из наиболее интересных гелофитов является *Calla palustris* L. (белокрыльник болотный), семейство Araceae (ароидные). К настоящему времени достаточно хорошо изучены анатомо-морфологические и цитологические особенности *C. palustris* [4, 5]. На основе оценки аккумулятивной способности по отношению к разным ТМ показан

высокий фиторемедиационный потенциал этого гелофита [6–10]. Более того, в результате изучения способности к накоплению ТМ (Fe, Mn, Cu, Zn) девяти видов водных и прибрежных макрофитов, произрастающих в акватории реки Охта (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация), было отмечено [11], что *C. palustris*, в отличие от других видов, в течение всего вегетационного периода демонстрировала устойчивую положительную динамику накопления Fe и Mn как в корнях, так и в листьях. Исследователями многих стран отмечено, что растения этого вида встречаются в отдельных регионах евразийской территории достаточно редко и нуждаются в охране [12–15]. В связи с этим особый интерес представляют популяции *C. palustris*, обнаруженные нами в окрестностях г. Карабаша (Челябинская область), который находится под постоянным воздействием выбросов предприятия АО «Карабашмедь». Следствием более столетней деятельности этого комбината является очень высокий уровень хронического полиметаллического загрязнения как наземной, так и водной среды [16, 17]. Однако адаптивные механизмы гелофитов, произрастающих при таких высоких техногенных нагрузках, а также пределы их толерантности изучены недостаточно. Данные об адаптивных морфофизиологических реакциях *C. palustris* в условиях полиметаллического стресса являются фрагментарными. Так, например, ранее было показано [10], что на импактном участке у *C. palustris* достоверно снижалась скорость ассимиляции углекислого газа, в то время как существенных изменений в структуре фототрофных тканей листа не происходило. Уменьшение объема клеток губчатого мезофилла сопровождалось увеличением их количества, а снижение числа хлоропластов – увеличением их объема, что демонстрирует пластичность фотосинтетического аппарата в условиях длительного техногенного воздействия [10]. Одним из механизмов неспецифической устойчивости растений к разным стрессорам является активизация разных компонентов антиоксидантной системы (АОС) [3]. В связи с этим особый интерес представляет выявление роли антиоксидантных показателей в формировании устойчивости данного вида к длительному полиметаллическому стрессу.

Целью работы было проведение комплексного исследования аккумулятивной способности, а также физиолого-биохимических характеристик (содержание фотосинтетических пигментов, про- и антиоксидантные реакции) *C. palustris* в зависимости от уровня токсической нагрузки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В результате обследования водных объектов в окрестностях г. Карабаша и близлежащих территорий (Челябинская область) было выделено 4 участка, расположенных на разном удалении от АО «Карабашмедь», в акватории которых были обнаружены популяции *C. palustris* (рис. 1).

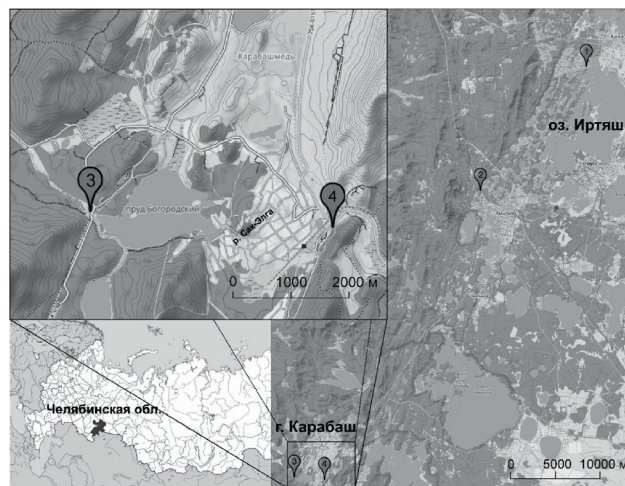


Рис. 1. Карта-схема участков отбора проб (Россия, Челябинская область). 1–4 – участки У-1–У-4.

Участок 1 (У-1), выбранный как «условно фоновый», находился в северо-западной части оз. Иртяш (55°52'22"N; 60°42'16"E) на значительном расстоянии от АО «Карабашмедь» (~55 км). Участок 2 (У-2) был представлен запруженной частью р. Егоза, русло которой было перекрыто насыпью автомобильной дороги (55°44'03"N; 60°30'55"E). Участок 3 (У-3) располагался на р. Сак-Элга, выше по течению от г. Карабаша (55°26'49"N; 60°10'06"E). Участок 4 (У-4) находился на правом берегу р. Сак-Элга и представлял собой неширокую пойму реки (55°26'44.4"N 60°13'28.4"E), расположенную ниже металлургического предприятия.

Отбор проб воды, седиментов и растительного материала проводили в середине июля, когда растения *C. palustris* находились в генеративной фазе. Целые неповрежденные растения (по 5 с каждого участка), произрастающие в прибрежно-водной зоне, аккуратно выкапывали и вместе с корнями, частью седиментов и воды переносили в пластиковые контейнеры с герметичными крышками, так, чтобы не допустить пересыхания при транспортировке в лабораторию. Отдельно проводили отбор поверхностных вод в стерильные пластиковые емкости (3 по 0,5 мл). Пробы доставляли в лабораторию, фильтровали и фиксировали кон-

центрированной $\text{HNO}_{3(\text{осч.})}$ до $\text{pH} \leq 2$ [18]. Растения разделяли на органы, многократно промывали сначала проточной, а затем дистиллированной водой. Одну часть навесок свежего растительного материала замораживали в жидком азоте и сохраняли при -80°C для дальнейшего измерения физиолого-биохимических показателей, другую – высушивали в течение 48 часов при 75°C .

Содержание ТМ (Cu, Ni, Zn, Mn, Pb и Cd) в разных органах гелофита, воде и седиментах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6500 Duo, «Thermo Scientidic», США), после мокрого озоления в 70% азотной кислоте (осч.).

Оценку уровня загрязнения участков проводили по значению суммарного индекса токсической нагрузки (Si) [19]. Для расчета этого индекса использовали содержание в поверхностных водах и седиментах следующих ТМ: Cu, Ni, Zn, Mn, Pb, Cd.

Значения коэффициента транслокации изученных ТМ рассчитывали, как отношение их содержания в листьях к содержанию в корневищах/корнях [20].

Определение физиолого-биохимических параметров в листьях *C. palustris* проводили спектрофотометрически («APEL» PD-303UV, Япония) и пересчитывали на сухой вес. Содержание хлорофилла *a* (Хл *a*), хлорофилла *b* (Хл *b*) и каротиноидов определяли после гомогенизации в охлажденном 80% ацетоне с добавлением CaCO_3 и рассчитывали, согласно Lichtenthaler [21]. Содержание продуктов перекисного окисления липидов (малоновый диальдегид, МДА) определяли после гомогенизации навески свежих листьев в растворе 0,25% тиобарбитуровой кислоты в 10% трихлоруксусной кислоте [22]. Определение содержания растворимых тиолов проводили с использованием реактива Элмана, в качестве стандарта использовали восстановленный глутатион [23]. Свободный пролин определяли по модифицированной методике с использованием кислого нингидринового реактива [24]. Измерение содержания растворимых фенольных соединений проводили после 24-часовой экстракции в 80% этаноле. Общее количество фенолов определяли с использованием реактива Фолина–Чокальтеу [25], с пересчетом на галловую кислоту. Количество флавоноидов измеряли после 15-мин реакции с 10% раствором AlCl_3 [26], используя рутин в качестве стандарта.

Статистическую обработку полученных данных осуществляли с использованием программы MS Excel 16.0 и STATISTICA 10.0. Для оценки достоверности различий между исследуемыми

участками использовали множественный непараметрический критерий Краскела–Уоллиса при $p < 0,05$. В таблицах и на рисунках представлены средние арифметические значения и их стандартные ошибки; достоверность различий между участками указана при помощи разных латинских букв. Для нахождения корреляции между параметрами использовали коэффициент ранговой корреляции Спирмена при $p < 0,05$. Для определения признаков, позволяющих достоверно отличить растения, произрастающие на участках с различным уровнем техногенного загрязнения, был использован пошаговый дискриминантный анализ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интегральным показателем загрязнения поверхностных вод и седиментов является суммарный индекс токсической нагрузки [3]. Концентрации ТМ на У-1 были ниже, чем на всех остальных участках, поэтому его использовали в качестве условного фона ($Si = 1$). На У-2 и У-3 уровень загрязнения поверхностных вод ($Si = 1,8$ и $1,6$, соответственно) и седиментов ($Si = 2,1$ и $1,5$, соответственно), был близок к фоновому участку, в то время как на У-4 он был существенно выше ($Si = 105$ и 37 , соответственно, для поверхностных вод и седиментов). Согласно Nakanson [19], такие значения Si соответствуют низкому (У-2 и У-3) и очень высокому (У-4) уровням загрязнения. Ранее было показано, что в пробах воды, отобранных на последнем участке, содержание всех изученных ТМ существенно превышало значения предельно допустимых концентраций [3].

Накопление ТМ у *C. palustris* происходило преимущественно в корнях, в то время как в листьях и корневищах их содержание было существенно ниже (табл. 1). Значения коэффициента транслокации по всем изученным ТМ у растений *C. palustris* были ниже, либо равны единице и соответствовали данным других авторов [7, 11].

В большинстве случаев максимальное накопление ТМ в органах *C. palustris* было отмечено на У-4. Так, среднее содержание в корнях Ni, Pb и Mn на этом участке было выше, чем в других местообитаниях, в 4 раза; Cu – в 30 раз, а Zn и Cd – в 70 раз. Причем, наименьшее накопление Ni, Pb и Zn в корнях наблюдалось на У-1, а Cu, Mn и Cd – на У-2 (табл. 1). Наименьшая аккумуляция в корневищах гелофита всех изученных ТМ, за исключением Pb, была отмечена на У-1. Наименьшее накопление Cu, Ni и Mn в листьях наблюдалось на У-1, а Pb, Zn и Cd – на У-2. При

этом фитотоксичных значений [1], концентрация Cu в листьях достигала только на У-4, Ni – на У-2, У-3 и У-4, а Mn – на У-2 и У-4.

Корреляционный анализ показал наличие положительной корреляции ($r_s = 0,60–0,98$; $p < 0,05$) между содержанием большинства ТМ в поверхностных водах/седиментах и их накоплением в подземных и надземных органах *C. palustris*. Исключением было отсутствие корреляции между содержанием Mn в поверхностных водах и подземных органах гелофита, а также между Mn и Pb в седиментах и во всех органах исследуемого растения. В среднем содержание ТМ в органах *C. palustris* чуть лучше коррелировало с их содержанием в седиментах ($r_s = 0,84$; $p = 0,003$), в сравнении с поверхностными водами ($r_s = 0,77$; $p = 0,007$).

Важнейшим процессом, обеспечивающим растения органическим веществом и энергией, является фотосинтез. Концентрация фотосинтетических пигментов является важным показателем, который реагирует на изменения в окружающей среде [21, 27].

Определение содержания фотосинтетических пигментов в листьях *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой показало, что Хл *b* и каротиноиды оказались более устойчивыми к высокому уровню полиметаллического загрязнения по сравнению с Хл *a*, количество которого у растений на У-4 было ниже фона (У-1) на 25% (рис. 2). При этом доля хлорофиллов в светособирающем комплексе *C. palustris* в этом местообитании была на 6% выше, чем на других участках, и составляла 70%. Как известно, причинами

снижения количества хлорофилла в присутствии ТМ могут быть подавление биосинтеза пигментов, усиление процессов их деградации, а также нарушение структуры хлоропластов [10, 28]. Соотношения фотосинтетических пигментов были достаточно стабильными: отношение Хл *a*/Хл *b* в среднем составляло 2,3, а отношение суммы хлорофиллов к каротиноидам – 3,9, что немного ниже, чем было ранее отмечено для *C. palustris* из водоемов и водотоков окрестностей г. Сыктывкара [29]. Но в целом отношения между пигментами были близки к средним значениям, отмеченным для разных C_3 -видов [30].

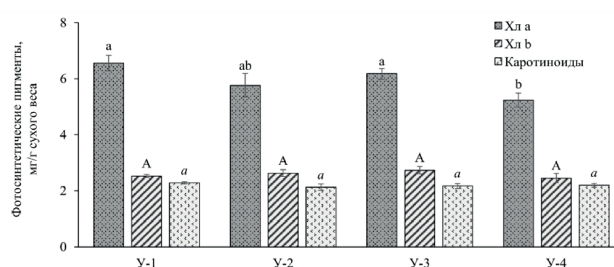


Рис. 2. Содержание хлорофилла *a* (Хл *a*), хлорофилла *b* (Хл *b*) и каротиноидов в листьях *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

В результате действия различных неблагоприятных факторов среды у растений может возникать окислительный стресс вследствие генерации повышенного количества активных форм кислорода (АФК), отличающихся высокой реакционной способностью [28, 31]. Индикаторной реакцией по-

Таблица 1

Накопление тяжелых металлов в органах *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

Уча- сток	Орган	Содержание металлов, мг/кг сухого веса					
		Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cd
У-1	Лист	3,4±0,2	9,6±0,2	1,30±0,03	75,6±5,0	94,6±2,0	0,80±0,03
	Корневище	6,9±0,1	5,1±0,2	2,20±0,08	50,3±3,7	66,3±0,1	0,30±0,03
	Корень	18,7±0,7	45,9±0,8	1,40±0,05	73,2±4,8	1047,1±26,6	0,60±0,03
У-2	Лист	9,3±0,1	14,3±0,3	0,87±0,28	73,9±6,0	413,8±121,6	0,19±0,01
	Корневище	12,0±1,3	8,8±0,3	1,61±0,12	143,2±17,8	461,5±31,6	0,49±0,01
	Корень	12,1±0,1	67,7±0,6	2,06±0,12	174,7±6,1	449,3±33,1	0,26±0,01
У-3	Лист	12,3±0,2	11,8±0,1	2,30±0,02	282,2±14,3	227,9±5,4	2,00±0,03
	Корневище	36,3±1,2	6,2±0,2	2,80±0,04	231,6±12,0	228,8±3,2	2,80±0,07
	Корень	43,2±1,5	49,9±0,1	13,90±0,05	303,8±15,2	1002,1±21,6	2,90±0,03
У-4	Лист	25,5±0,9	12,8±0,1	4,20±0,09	466,7±22,4	350,6±8,3	2,40±0,03
	Корневище	37,0±1,9	9,6±0,2	4,20±0,16	391,2±19,7	166,5±3,5	5,80±0,04
	Корень	768,7±14,6	127,2±0,4	29,80±0,18	11212,0±343,8	4828,7±117,6	100,10±0,54

вреждения клеточных мембран при участии АФК является перекисное окисление липидов, основным продуктом которого является МДА [22]. Достоверных различий по содержанию МДА в листьях *C. palustris* между У-1–У-3 не было обнаружено, однако у растений из местообитания с высоким уровнем загрязнения (У-4) оно было в 1,7 раз выше (рис. 3). Содержание МДА в листьях *C. palustris* достоверно коррелировало со степенью токсической нагрузки воды и седиментов ($r_s = 0,73$; $p = 0,007$), что согласуется с данными других авторов [32].

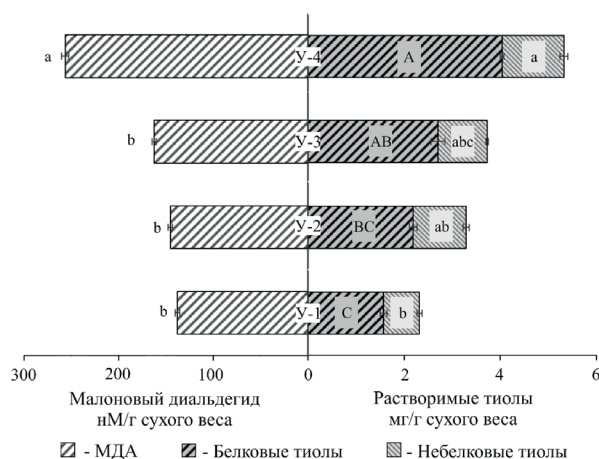


Рис. 3. Содержание малонового диальдегида (МДА) и растворимых белковых и небелковых тиолов в листьях *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

Поддержание нормальной концентрации АФК осуществляется многокомпонентной АОС, от работы которой зависит устойчивость растений к стрессу [28]. Важными ее компонентами являются такие неферментативные антиоксиданты, как каротиноиды, растворимые тиолы, свободный пролин, фенольные соединения и др. Они позволяют растениям выживать при значительном загрязнении среды обитания ТМ, поскольку могут непосредственно участвовать как в их непосредственном хелатировании, так и в нейтрализации АФК.

Важную роль в антиоксидантной защите растений играют соединения, содержащие SH-группы, которые можно разделить на небелковые (глутатион и фитохелатины) и белковые (металло-тионеины и пр.) [23, 31]. Максимальным содержанием в листьях растворимых тиолов отличались растения *C. palustris* из местообитания с высокой токсической нагрузкой (У-4), где их количество было в 1,7 раз выше, чем на У-1–У-3 (рис. 3). Белковые тиолы составляли в среднем 71% от общего количества растворимых соединений, содер-

жащих SH-группы, причем их доля закономерно увеличивалась от 1-го к 4-му участку. Это согласуется с результатами исследования погруженных макрофитов, свидетельствующими о том, что при повышенном уровне загрязнения воды ионами ТМ в растениях в большей степени накапливались белковые тиолы [23].

Содержание свободного пролина в листьях *C. palustris* из У-1 и У-2 достоверно не отличалось и в среднем составляло 0,28 мг/г сухого веса (рис. 4А). У растений, произрастающих в р. Сак-Элга (У-3 и У-4), количество пролина было достоверно выше (на 22%).

Обнаружена высокая положительная корреляция между уровнем загрязнения и содержанием фенольных соединений ($r_s = 0,78$; $p < 0,01$). Общее содержание растворимых фенолов и флавоноидов в листьях *C. palustris* на участках У-2 и У-3 возрастало незначительно по сравнению с фоном (У-1). Однако на участке с высоким уровнем токсической нагрузки (У-4) общее количество фенолов увеличивалось в 1,8 раз, а флавоноидов – в 2,8 раз (рис. 4Б). Следует отметить, что от У-1 к У-4 доля флавоноидов от общего количества растворимых фенолов закономерно возрастала, что свидетельствует об их важной роли в формировании устойчивости гелофита к полиметаллическому стрессу. Аналогичная тенденция была отмечена ранее при изучении ответных реакций *Typha latifolia* [3].

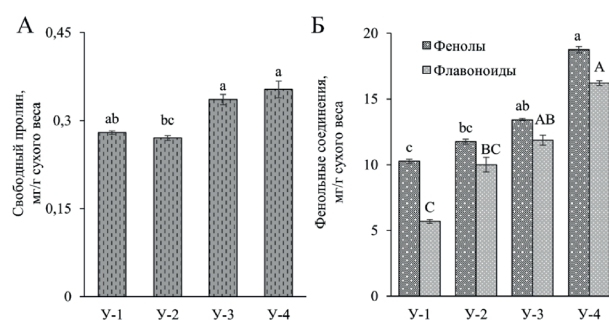


Рис. 4. Содержание свободного пролина (А) и растворимых фенольных соединений (Б) в листьях *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

Для оценки достоверности различий между растениями *C. palustris*, произрастающими при разных уровнях техногенного загрязнения (У-1–У-4), был проведен дискриминантный анализ по основным изученным физиолого-биохимическим показателям (рис. 5). Согласно полученным данным, в большей степени отделялись растения, произрастающие на У-1 и У-4. Разделение участков в основ-

ном происходило по дискриминантной функции 1 и наибольший вклад вносили флавоноиды, МДА и пролин (табл. 2). Во вторую дискриминантную функцию основной вклад вносили небелковые тиолы и МДА (табл. 2). Корректность распределения по группам составляла 98%.

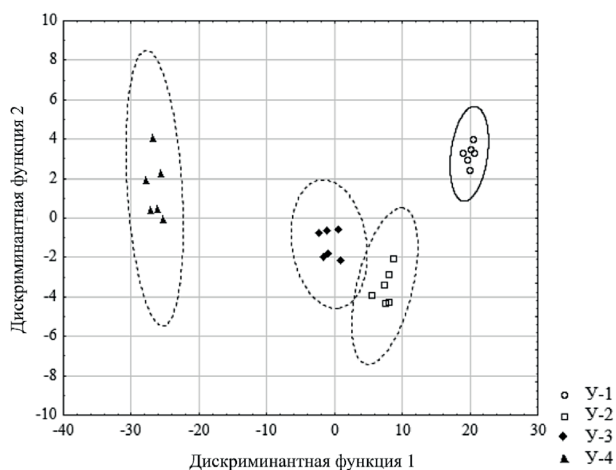


Рис. 5. Дискриминантный анализ физиолого-биохимических показателей *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

Таким образом, исследование показало, что гелофит *C. palustris* обладает достаточно высокой устойчивостью к длительному полиметаллическому стрессу не только за счет пластичности структурной организации фотосинтетического аппарата, которая была продемонстрирована ранее [10], но и за счет активизации синтеза неферментативных компонентов АОС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При увеличении уровня токсической нагрузки у *C. palustris* снижалось содержание хлорофилла *a*, в то время как количество вспомогательных пигментов, а также соотношение фотосинтетических пигментов достоверно не изменялось. На

участке с высоким уровнем техногенной нагрузки повышалась интенсивность перекисного окисления липидов, что указывает на развитие окислительного стресса. Это вызывало активизацию синтеза неферментативных компонентов антиоксидантной системы (растворимых тиолов, свободного пролина, фенольных соединений).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, грант № 24-76-10062, <https://rscf.ru/project/24-76-10062/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants / A. Kabata-Pendias. – USA: CRC Press LLC, 2010. – 548 p.
2. Rana V. Potential and prospects of weed plants in phytoremediation and eco-restoration of heavy metals polluted sites / V. Rana, S. Bandyopadhyay, S.K. Maiti. In: Phytoremediation technology for the removal of heavy metals and other contaminants from soil and water / V. Kumar, M.P. Shan, S.K. Shahi (ed.) – Amsterdam: Elsevier Inc., 2022. – P. 187–204.
3. Shiryaev G. Phytomitigation potential and adaptive responses of helophyte *Typha latifolia* L. to copper smelter-influenced heavily multi-metal contamination / G. Shiryaev, M. Maleva, G. Borisova, Tripti, O. Voropaeva, A. Kumar // Environmental Science and Pollution Research. – 2024. – Vol. 31. – P. 38821–38834.
4. Dudley M.G. Morphological and cytological studies of *Calla palustris* / M.G. Dudley // Botanical Gazette. – 1937. – Vol. 98(3). – P. 556–571.
5. Scribailo R.W. Shoot and floral development in *Calla palustris* (Araceae-Calloideae) / R.W. Scribailo, P.B. Tomlinson // International Journal of Plant Sciences. – 1992. – Vol. 153(1). – P. 1–13.
6. Rinaldi F. Stable cesium (^{133}Cs) uptake by *Calla palustris* from different substrates / F. Rinaldi, D. Komínková, K. Berchová, J. Daguenet,

Таблица 2

Структура и значимость дискриминантных функций для *C. palustris* из водных объектов с разной токсической нагрузкой (У1–У4)

Переменная	Дискриминантная функция 1	Дискриминантная функция 2	Значимость	
			F	p
Хл <i>a</i>	0,379	0,585	1,826	0,196
Хл <i>b</i>	0,263	-0,196	1,211	0,348
Каротиноиды	-0,071	0,023	0,182	0,906
МДА	-0,780	0,675	7,751	0,004
Пролин	-0,547	0,247	3,815	0,039
Небелковые тиолы	-0,236	-0,784	2,136	0,149
Белковые тиолы	-0,485	0,013	1,161	0,365
Фенолы	-0,217	0,270	1,376	0,297
Флавоноиды	-1,047	-0,541	8,252	0,003

E. Pecharová // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2017. – Vol. 139. – P. 301–307.

7. Пашкевич М.А. Закономерности накопления металлов прибрежно-водной растительностью / М.А. Пашкевич, А.Э. Коротаева, Д.С. Петров // Научные исследования: итоги и перспективы. – 2024. – Т. 5(1). – С. 55–61.

8. Платонова Т.П. Эколого-химическая характеристика малых рек города Благовещенска / Т.П. Платонова, А.П. Пакурина, К.С. Непрокина, Л.П. Панова // Экология урбанизированных территорий. – 2018. – № 2. – С. 21–26.

9. Luksiene B. Accumulation and transfer of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the plants of the forest ecosystem near the Ignalina Nuclear Power Plant / B. Luksiene, D. Marciulioniene, I. Gudeliene, F. Schönhofer // Journal of Environmental Radioactivity. – 2013. – Vol. 116. – Art. 1e9

10. Maleva M. G. Leaf mesophyll structure and photosynthetic activity in *Calla palustris* L. from natural habitats with different level of technogenic pollution / M.G. Maleva, O.S. Sinenko, N.V. Chukina, G.I. Shyryaev, G.G. Borisova, I.S. Kiseleva // KnE Life Sciences. – 2018. – P. 118–124.

11. Petrov D.S. Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment / D.S. Petrov, A.E. Korotaeva, M.A. Pashkevich, M.A. Chukina // Environmental Monitoring and Assessment. – 2022. – Vol. 195(1). – Art. 122.

12. Grokhovska Y. Diversity and dynamics of hydrophilic flora of Lowland Polissya (on the example of the Sluch River basin) / Y. Grokhovska, V. Volodymyrets, S. Konontsev // Biosystems Diversity. – 2021. – Vol. 29(3). – P. 303–310.

13. Topic J. *Calla palustris* L. (Araceae) in Croatia / J. Topic, L. Ilijanic // Acta Bot. Croat. – 1989. – Vol. 48. – P. 189–193.

14. Durnikin D.A. Influence of natural and anthropogenic factors on the hydrophilic flora of water ecosystems of the southern part of the Ob–Irtysh interfluvium / D.A. Durnikin // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – Vol. 3(4). – P. 374–380.

15. Глазунов В.А. Новое местонахождение *Calla palustris* L. (Araceae Juss.) на территории Бузулукского бора / В.А. Глазунов, Н.О. Кин, П.В. Вельмовский // Вопросы степеведения. – 2023. – № 3. – С. 97–103.

16. Yurkevich N.V. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow, Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia / N.V.

Yurkevich, O.P. Saeva, Y.G. Karin // Toxicological and Environmental Chemistry. – 2015. – Vol. 97(1). – P. 76–89.

17. Minkina T. M. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter / T.M. Minkina, V.G. Linnik, D.G. Nevidomskaya, T.V. Bauer, S.S. Mandzhieva, V.Y. Khoroshavin // Journal of Soils and Sediments. – 2018. – Vol. 18(6). – P. 2217–2228.

18. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт. Группа Н08. Дата введения – 01.01.2014.

19. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach / L. Hakanson // Water Research. – 1980. – Vol. 14(8). – P. 975–1001.

20. Kumar A. Soil pollution and plant efficiency indices for phytoremediation of heavy metal(loid)s: Two-decade study (2002–2021) / A. Kumar, Tripti, D. Raj, S.K. Maiti, M. Maleva, G. Borisova // Metals. – 2022. – Vol. 12. – Art. 1330.

21. Lichtenthaler H.K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic membranes / H.K. Lichtenthaler // Methods in Enzymology. – 1987. – Vol. 148. – P. 350–382.

22. Heath R.L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation / R.L. Heath, L. Packer // Archives of Biochemistry and Biophysics. – 1968. – Vol. 125. – P. 189–198.

23. Borisova G. Thiols as biomarkers of heavy metal tolerance in the aquatic macrophytes of Middle Urals, Russia / G. Borisova, N. Chukina, M. Maleva, A. Kumar, M.N.V. Prasad // International Journal of Phytoremediation. – 2016. – Vol. 18(10). – P. 1037–1045.

24. Калинкина Л.Г. Модифицированный метод выделения свободных аминокислот и их определение на аминокислотном анализаторе / Л.Г. Калинкина, Л.В. Назаренко, Е.Е. Гордеева // Физиология растений. – 1990. – Vol. 37(3). – С. 617–621.

25. Singleton V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent / V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M. Lamuela-Raventos // Methods in Enzymology. – 1999. – Vol. 299. – P. 152–178.

26. Chang C.C. Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods / C.C. Chang, M.H. Yang, H.M. Wen, J.C. Chern // Journal of Food and Drug Analysis. – 2002. – Vol. 10(3). – P. 178–182.

27. Ashraf M. Photosynthesis under stressful environments: An overview / M. Ashraf, P.J.C. Harris // *Photosynthetica*. – 2013. – Vol. 51(2). – P. 163–190.
28. Титов А.Ф. Тяжелые металлы и растения / А.Ф. Титов, Н.М. Казнина, В.В. Таланова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – 194 с.
29. Новаковская Т.В. Видовое разнообразие и пигментный комплекс макрофитов водоемов окрестностей г. Сыктывкара (Республика Коми) / Т.В. Новаковская, О.В. Дымова // *Вестник ННГУ*. – 2012. – № 5-1. – С. 127–134.
30. Lichtenthaler H. Contents of photosynthetic pigments and ratios of chlorophyll a/b and chlorophylls to carotenoids (a+b) (x+c) in C4 plants as compared to C3 plants / H. Lichtenthaler, F. Babani // *Photosynthetica*. – 2021. – Vol. 60. – P. 1–7.
31. Pradedova E.V. Redox processes in biological systems / E.V. Pradedova, O.D. Nimaeva, R.K. Salyaev // *Russian Journal of Plant Physiology*. – 2017. – Vol. 64(6). – P. 822–832.
32. Amir W. Accumulation potential and tolerance response of *Typha latifolia* L. under citric acid assisted phytoextraction of lead and mercury / W. Amir, M. Farid, H.K. Ishaq // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 257. – Art. 127247.

Уральский федеральный университет

*Ширяев Григорий Игоревич, ведущий инженер кафедры экспериментальной биологии и биотехнологий

E-mail: schiriaev.grisha@yandex.ru

Ural Federal University

*Shiryaev Gregory I., Senior Engineer, Department of Experimental Biology and Biotechnology

E-mail: schiriaev.grisha@yandex.ru

Борисова Галина Григорьевна, доктор географических наук, профессор кафедры экспериментальной биологии и биотехнологий

E-mail: g.g.borisova@urfu.ru

Borisova Galina G., PhD., DSci., Full Professor, Department of Experimental Biology and Biotechnology

E-mail: g.g.borisova@urfu.ru

Малева Мария Георгиевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры экспериментальной биологии и биотехнологий

E-mail: maria.maleva@mail.ru

Maleva Maria G., PhD., Associate Professor, Department of Experimental Biology and Biotechnology

E-mail: maria.maleva@mail.ru

ACCUMULATION OF HEAVY METALS AND PHYSIOLOGICAL AND BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF *CALLA PALUSTRIS* FROM WATER BODIES WITH DIFFERENT TOXIC LOADS

G.I. Shiryaev, M.G. Maleva, G.G. Borisova

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Abstract. At significant growth of technogenic loads, pollution of both terrestrial and aquatic ecosystems with various pollutants, including heavy metals (HMs), increases. Coastal aquatic plants (helophytes) are important components of aquatic ecosystems, but their responses to long-term technogenic impacts have not been sufficiently studied. The aim of the work is to assess the level of HM accumulation in different organs of *Calla palustris* L. (wild calla) and physiological and biochemical indicators (the content of photosynthetic pigments, lipid peroxidation products and some non-enzymatic antioxidants) of this helophyte depending on the level of toxic load. The objects of the study were *C. palustris* plants selected from water bodies of the Chelyabinsk region, located at different distances from the enterprise of JSC “Karabashmed”, Karabash. The level of water and sediment pollution was assessed based on the total toxic load index (Si) calculated based on the content of Cu, Ni, Zn, Mn, Pb, and Cd. Four sites with different levels of water and sediment pollution by HMs were identified: from background at S-1 ($Si = 1$) to very high at S-4 ($Si = 105$ and 37

for surface waters and sediments, respectively). A high positive correlation was found between the HMs concentration in surface waters/sediments and their content in *C. palustris* organs (on average, $r_s = 0.80$; $p = 0.005$). HMs accumulated mainly in the roots: the translocation coefficient to the leaves was ≤ 1 . The content of accessory pigments was more resistant to the high level of polymetallic pollution compared to chlorophyll *a*, the amount of which was 25% lower in plants at S-4. The amount of malondialdehyde in the leaves of *C. palustris* was directly correlated with the degree of toxic load ($r_s = 0.73$; $p = 0.007$), and was 1.7 times higher in plants on S-4. At the same time, the amount of such non-enzymatic antioxidants as soluble thiols and phenolics (especially flavonoids) increased significantly, which indicates their important role in maintaining the redox balance of the helophyte.

Keywords: helophyte, adaptive reactions, photosynthetic pigments, lipid peroxidation, non-enzymatic antioxidants

REFERENCES

1. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants / A. Kabata-Pendias. – USA: CRC Press LLC, 2010. – 548 p.
2. Rana V. Potential and prospects of weed plants in phytoremediation and eco-restoration of heavy metals polluted sites / V. Rana, S. Bandyopadhyay, S.K. Maiti. In: Phytoremediation technology for the removal of heavy metals and other contaminants from soil and water / V. Kumar, M.P. Shan, S.K. Shahi (ed.) – Amsterdam: Elsevier Inc., 2022. – P. 187–204.
3. Shiryayev G. Phytomitigation potential and adaptive responses of helophyte *Typha latifolia* L. to copper smelter-influenced heavily multi-metal contamination / G. Shiryayev, M. Maleva, G. Borisova, Tripti, O. Voropaeva, A. Kumar // Environmental Science and Pollution Research. – 2024. – Vol. 31. – P. 38821–38834.
4. Dudley M. G. Morphological and cytological studies of *Calla palustris* / M.G. Dudley // Botanical Gazette. – 1937. – Vol. 98(3). – P. 556–571.
5. Scribailo R.W. Shoot and floral development in *Calla palustris* (Araceae-Calloideae) / R.W. Scribailo, P. B. Tomlinson // International Journal of Plant Sciences. – 1992. – Vol. 153(1). – P. 1–13.
6. Rinaldi F. Stable cesium (^{133}Cs) uptake by *Calla palustris* from different substrates / F. Rinaldi, D. Komínková, K. Berchová, J. Daguene, E. Pecharová // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2017. – Vol. 139. – P. 301–307.
7. Pashkevich M. A. Zakonomernosti nakopleniya metallov pribrezhno-vodnoj rastitel'nost'ju / M.A. Pashkevich, A.Je. Korotaeva, D.S. Petrov // Nauchnye issledovaniya: itogi i perspektivy. – 2024. – T. 5(1). – P. 55–61.
8. Platonova T.P. Jekologo-himicheskaja karakteristika malyh rek goroda Blagoveshhenska / T.P. Platonova, A.P. Pakusina, K.S. Neprokina, L. P. Panova // Jekologija urbanizirovannyh territorij. – 2018. – № 2. – P. 21–26.
9. Luksiene B. Accumulation and transfer of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the plants of the forest ecosystem near the Ignalina Nuclear Power Plant / B. Luksiene, D. Marciulioniene, I. Gudeliene, F. Schönhofer // Journal of Environmental Radioactivity. – 2013. – Vol. 116. – Art. 1e9.
10. Maleva M.G. Leaf mesophyll structure and photosynthetic activity in *Calla palustris* L. from natural habitats with different level of technogenic pollution / M.G. Maleva, O.S. Sinenko, N.V. Chukina, G.I. Shiryayev, G.G. Borisova, I.S. Kiseleva // KnE Life Sciences. – 2018. – P. 118–124.
11. Petrov D.S. Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment / D.S. Petrov, A.E. Korotaeva, M.A. Pashkevich, M.A. Chukaeva // Environmental Monitoring and Assessment. – 2022. – Vol. 195(1). – Art. 122.
12. Grokhovska Y. Diversity and dynamics of hydrophilic flora of Lowland Polissya (on the example of the Sluch River basin) / Y. Grokhovska, V. Volodymyrets, S. Konontsev // Biosystems Diversity. – 2021. – Vol. 29(3). – P. 303–310.
13. Topic J. *Calla palustris* L. (Araceae) in Croatia / J. Topic, L. Ilijanic // Acta Bot. Croat. – 1989. – Vol. 48. – P. 189–193.
14. Durnikin D.A. Influence of natural and anthropogenic factors on the hydrophilic flora of water ecosystems of the southern part of the Ob–Irtys interfluvium / D.A. Durnikin // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – Vol. 3(4). – P. 374–380.
15. Glazunov V.A. Novoe mestonahozhdenie *Calla palustris* L. (Araceae Juss.) na territorii Buzulukskogo bora / V.A. Glazunov, N.O. Kin, P.V. Vel'movskij // Voprosy stepovedeniya. – 2023. – № 3. – P. 97–103.
16. Yurkevich N.V. Geochemical anomalies in two sulfide-bearing waste disposal areas: Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, and As in contaminated waters and snow,

- Kemerovo and Chelyabinsk regions, Russia / N.V. Yurkevich, O.P. Saeva, Y.G. Karin // *Toxicological and Environmental Chemistry*. – 2015. – Vol. 97(1). – P. 76–89.
17. Minkina T. M. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter / T.M. Minkina, V.G. Linnik, D.G. Nevidomskaya, T.V. Bauer, S.S. Mandzhieva, V.Y. Khoroshavin // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – Vol. 18(6). – P. 2217–2228.
18. GOST 31861-2012. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob. Mezhgosudarstvennyj standart. Gruppa N08. Data vvedeniya – 01.01.2014.
19. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach / L. Hakanson // *Water Research*. – 1980. – Vol. 14(8). – P. 975–1001.
20. Kumar A. Soil pollution and plant efficiency indices for phytoremediation of heavy metal(loid)s: Two-decade study (2002–2021) / A. Kumar, Tripti, D. Raj, S.K. Maiti, M. Maleva, G. Borisova // *Metals*. – 2022. – Vol. 12. – Art. 1330.
21. Lichtenthaler H.K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic membranes / H.K. Lichtenthaler // *Methods in Enzymology*. – 1987. – Vol. 148. – P. 350–382.
22. Heath R.L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation / R.L. Heath, L. Packer // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1968. – Vol. 125. – P. 189–198.
23. Borisova G. Thiols as biomarkers of heavy metal tolerance in the aquatic macrophytes of Middle Urals, Russia / G. Borisova, N. Chukina, M. Maleva, A. Kumar, M.N.V. Prasad // *International Journal of Phytoremediation*. – 2016. – Vol. 18(10). – P. 1037–1045.
24. Kalinkina L.G. Modificirovannyj metod vydeleniya svobodnyh aminokislot i ih opredelenie na aminokislotnom analizatore / L.G. Kalinkina, L.V. Nazarenko, E.E. Gordeeva // *Fiziologiya rastenij*. – 1990. – Vol. 37(3). – S. 617–621.
25. Singleton V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent / V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M. Lamuela-Raventos // *Methods in Enzymology*. – 1999. – Vol. 299. – P. 152–178.
26. Chang C.C. Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods / C.C. Chang, M.H. Yang, H.M. Wen, J.C. Chern // *Journal of Food and Drug Analysis*. – 2002. – Vol. 10(3). – P. 178–182.
27. Ashraf M. Photosynthesis under stressful environments: An overview / M. Ashraf, P.J.C. Harris // *Photosynthetica*. – 2013. – Vol. 51(2). – P. 163–190.
28. Titov A.F. Tjzhelye metally i rastenija / A.F. Titov, N.M. Kaznina, V.V. Talanova. – Petrozavodsk: Karel'skij nauchnyj centr RAN, 2014. – 194 s.
29. Novakovskaja T.V. Vidovoe raznoobrazie i pigmentnyj kompleks makrofitov vodoemov okrestnostej g. Syktyvkara (Respublika Komi) / T.V. Novakovskaja, O.V. Dymova // *Vestnik NNGU*. – 2012. – No. 5-1. – S. 127–134.
30. Lichtenthaler H. Contents of photosynthetic pigments and ratios of chlorophyll a/b and chlorophylls to carotenoids (a+b) (x+c) in C4 plants as compared to C3 plants / H. Lichtenthaler, F. Babani // *Photosynthetica*. – 2021. – Vol. 60. – P. 1–7.
31. Pradedova E.V. Redox processes in biological systems / E.V. Pradedova, O.D. Nimaeva, R.K. Salyaev // *Russian Journal of Plant Physiology*. – 2017. – Vol. 64(6). – P. 822–832.
32. Amir W. Accumulation potential and tolerance response of *Typha latifolia* L. under citric acid assisted phytoextraction of lead and mercury / W. Amir, M. Farid, H.K. Ishaq // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 257. – Art. 127247