

УДК 543.427.4:581.192

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В БОТАНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ: ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ ИЗ ГОРНОГО АЛТАЯ (СЕМ. FABACEAE)

© 2023 г. Е. П. Храмова¹*, С. Я. Сыева², Я. В. Ракшун³, Д. С. Сороколетов³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения Российской академии наук”, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

“Федеральный Алтайский научный центр агробиотехнологий”, Барнаул, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук”,
Новосибирск, Россия

*E-mail: khramova@ngs.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Впервые проведены исследования элементного состава надземных органов растений – *Oxytropis argentata*, *Astragalus tibetanus* и *Caragana Bungei* (сем. Fabaceae), произрастающих в Чуйской котловине Горного Алтая, и почв из их местообитаний методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения. Отмечена связь накопления элементов с видовой принадлежностью растений, жизненной формой, условиями произрастания. Полученные данные по элементному составу растительных образцов и почв могут быть включены в базы данных.

DOI: 10.31857/S0367676522701265, EDN: ABLTMT

ВВЕДЕНИЕ

Бобовые (Fabaceae) представляют лекарственную, пищевую, кормовую, декоративную ценность. Кроме того, их представители в любом растительном сообществе способны активно обогащать почву доступным для растений азотом. Поэтому даже редкие в растительном сообществе виды бобовых могут быть важным элементом устойчивости и поддержания биоразнообразия в биоценозах и служить высокопитательным кормом для животных.

Высокогорная зона в Республике Алтай занимает значительную часть, которая представлена в основном сухостепными, пустынными и полупустынными экосистемами. Растительность этих экосистем традиционно использует коренное население в качестве пастбищ, которые являются основой кормовой базы для скотоводства [1]. Для сохранения и устойчивого использования растительных ресурсов горной экосистемы исследование хозяйственно-ценных растений, в том числе их элементного состава, становится актуальной задачей. Растения способны контролировать

свой химический состав, благодаря биологической избирательности в отношении химических элементов. Для оценки роли каждого химического элемента в жизни растений необходимо определять его валовое содержание и локальные формы присутствия, участвующие в процессах переноса, метаболизма и накопления [2].

Сведения о составе и содержании макро- и микроэлементов у представителей Бобовых, обитающих в межгорной Чуйской котловине, расположенной в Юго-Восточном Алтае на высоте 1700–1900 м над уровнем моря, практически отсутствуют. Растения семейства в Чуйской котловине представлены в разных жизненных формах – кустарниковой и травянистой. *Oxytropis argentata* (Pallas) Pers (остролодочник серебристый) и *Astragalus tibetanus* Benth. ex Bunge (астрагал тибетский) – многолетние травянистые растения, *Caragana Bungei* Ledeb. (карагана Бунге) – кустарник [3].

Для исследования химического состава растений и почв используются различные спектроскопические методы, при этом многим из них присущ ряд ограничений и недостатков, особенно в

части требований к пробоподготовке и пространственному разрешению. Применение специализированных синхротронных установок позволяет использовать особые свойства синхротронного излучения в качестве исследовательского инструмента в определении минеральных и загрязняющих веществ в образцах окружающей среды [4–6]. Аналитические возможности многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа с синхротронным излучением (РФА СИ) успешно используются в анализе растительных материалов, о чем свидетельствуют многочисленные исследования в фундаментальных и прикладных науках [7–10]. Основная проблема применения метода РФА заключается в необходимости при градуировании использовать достаточно большое число разнообразных стандартных образцов (СО), адекватных по составу анализируемым объектам [11]. Как отмечают И.Е. Васильева и Е.В. Шабанова (2021), что, несмотря на огромное разнообразие видов растений, общее число стандартных образцов растений чрезвычайно мало по сравнению, например, с числом СО сырья и продуктов в металлургической промышленности [11]. Поэтому поиск оптимальных растительных образцов сравнения (стандартов) может послужить решению проблемы применения метода РФА СИ в ботанических исследованиях.

Цель работы заключалась в выявлении особенностей состава и содержания элементов в надземных органах растений сем. Fabaceae разных видов и жизненных форм, установлении видов с высоким содержанием макро- и микроэлементов и оценке возможности использования растительных образцов в качестве стандартов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования служили образцы многолетних травянистых растений – *Oxytropis argentata* (остролодочник серебристый) и *Astragalus tibetanus* (астрагал тибетский) и кустарника – *Caragana Bungei* (карагана Бунге). Образцы растений собраны в Чуйской степи в Кош-Агачском районе Республики Алтай в июле 2020 г. *O. argentata* и *A. tibetanus* произрастали в злаково-остролодочниковой ассоциации в комплексной степи с засолением на высоте 1804 м над уровнем моря (N 49.92669 E 88.84287), *C. Bungei* – в окрестности с. Кош-Агач на высоте 1760 м над уровнем моря (N 50.01888 E 88.64833). Анализились листья, стебли, репродуктивные органы растений и почвы из точек отбора образцов. Средний образец составляли из 5–10 особей. Образцы почвы взяты из корнеобитаемого слоя (10–25 см) методом “конверта”.

Навеску воздушно-сухого растительного сырья и почв (1 г) измельчали в агатовой ступке. Затем образцы прессовались в форме таблетки диа-

метром ~1 см, массой 30 мг. Определение элементов проводилось методом РФА СИ на станции элементного анализа (накопитель ВЭПП-3) Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения ИЯФ СО РАН. Измерения образцов проводились при энергии возбуждающего излучения 23 кэВ, время каждого измерения составляло от 300 до 500 с для растительных и почвенных навесок. Основные характеристики экспериментальной станции и методические аспекты работы представлены в публикациях [12–14].

Обработка полученных спектров проводилась в программе AXIL для флуоресцентных спектров. Форма линии в ней описывается при помощи кривой Гаусса. Расчет спектров осуществляется при помощи нелинейного метода наименьших квадратов. Концентрация элементов была определена с использованием метода “внешнего стандарта”. В качестве образцов сравнения использовали российские стандарты травяно-злаковой смеси ГСО СОРМ1 и байкальского ила ГСО БИЛ-1 [15]. Пределы обнаружения (C_{min}) и относительное стандартное отклонение (S_r) рассчитывалось путем измерения 10 параллельных измерений стандартного образца СОРМ1 и 5 – образца БИЛ-1 в 3-х повторностях (табл. 1). Как видно из табл. 1, значения C_{min} варьируются в зависимости от элемента и используемого стандартного образца. В целом, заметно снижение пределов обнаружения при переходе от легких элементов (К) к более тяжелым (Pb).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования надземных органов растений трех видов и почв из точек их отбора установлено содержание не менее 20 элементов (табл. 2 и 3).

Сравнительный анализ почв выявил превышение по содержанию Са (62284 ppm) и Вг (18 ppm) в точке отбора травянистых растений и As (50 ppm) – в точке отбора *C. Bungei*, содержание остальных элементов варьировало не значительно (табл. 2).

Исследование содержания макро- и микроэлементов в надземных органах изучаемых растений показало, что для большинства элементов максимально обнаруженные концентрации не превышают верхние границы диапазонов содержания этих элементов, приведенных в литературе [16, 17]. Концентрация К у травянистых возростала в ряду листья > стебли > бобы, а Са, напротив, снижалась (табл. 3). У кустарников наблюдалась обратная тенденция: содержание Са выше в стеблях, чем в листьях, содержание К при этом оставалось без изменений. В целом, более высокое содержание макроэлементов (К + Са) установлено

Таблица 1. Пределы обнаружения (C_{min}) при энергии возбуждения 23 кэВ для российских стандартов ГСО СОРМ 1 и БИЛ-1, ppm

Элементы	СОРМ 1		БИЛ-1	
	C_{min}	$S_r, \%^1$	C_{min}	$S_r, \%$
K	27	10	206	6
Ca	13	11	106	8
Ti	3	26	31	5
V	0.1	19	8	8
Cr	1.9	64	6	6
Mn	0.9	9	8	4
Fe	0.6	8	5	4
Co	0.03	36	0.3	9
Ni	0.3	39	3	4
Cu	0.15	14	2	5
Zn	0.2	12	1	5
As	н.а. ²	—	1	3
Br	0.05	11	0.4	8
Rb	0.07	11	0.3	9
Sr	0.1	12	0.3	7
Y	0.6	29	0.4	12
Zr	0.5	58	0.3	16
Nb	1.4	40	0.3	9
Mo	0.07	10	0.1	14
Pb	0.05	35	0.5	14

¹ — S_r — относительное стандартное отклонение;

² — н.а. — концентрация химического элемента не аттестована.

в листьях *O. argentata* (38769 ppm), низкое — в стеблях *A. tibetanus* (16478 ppm).

Суммарное содержание микроэлементов максимально в стеблях *C. Bungei* и бобах *A. tibetanus* (590 — 588 ppm), минимально — в листьях *C. Bungei* (376 ppm). По повышенному содержанию Mn (77 ppm) выделяются листья, а Fe (371 ppm), Br и Cr (6.2 ppm) — стебли *C. Bungei*. В листьях *O. argentata* преимущественно накапливается Sr (205 ppm), в стеблях *A. tibetanus* — Zn (46 ppm), Ni (11 ppm) и Cu (8 ppm). В листьях и стеблях травянистых содержание Rb в 2–3 раза выше, чем у кустарника. Отмечено повышенное содержание Mo в надземных органах травянистых до 2.4 ppm в листьях и стеблях *O. argentata* и 2.6 ppm в бобах *A. tibetanus*, что, вероятно, связано с доступностью Mo растениям на карбонатных почвах и находит подтверждение в литературных источниках [16]. В листьях и стеблях *C. Bungei* содержание Mo на 2 математических порядка ниже, чем у *O. argentata*.

Отмечен сдвиг в соотношении содержания некоторых элементов. Значение Fe/Mn изменяется от 2.3 в листьях кустарников до 6–7 — в травах. Значение Ca/Sr во всех образцах выше 100, что считается нормой, но у кустарника *C. Bungei* оно максимально и достигает 255. Величина K/Rb варьирует от 340–660 в надземных органах трав и до 3344 у кустарников, что, возможно, связано с ви-

Таблица 2. Содержание элементов в почве из точек отбора растений в Горном Алтае (K, Ca, Fe даны в мг/г от сухой массы, остальные элементы — мг/кг)

Элементы	Точки отбора образцов		ПДК* [16], кларк**[17]
	1 ¹	2	
K	14 ± 1 ²	17 ± 1	25**
Ca	38 ± 3	62 ± 5	30**
Ti	3253 ± 163	2514 ± 126	5000*
V	94 ± 5	59 ± 3	100**
Cr	49 ± 2	30 ± 2	200**
Mn	675 ± 34	639 ± 32	1500*
Fe	29 ± 1	24 ± 1	38**
Co	12 ± 1	11 ± 1	5*
Ni	25 ± 3	29 ± 3	85*
Cu	26 ± 2	19 ± 1	55*
Zn	52 ± 4	70 ± 5	100*
As	50 ± 4	4.7 ± 0.4	2*
Br	1.0 ± 0.1	18.2 ± 1.8	5**
Rb	59 ± 7	77 ± 9	60**
Sr	160 ± 21	236 ± 31	300**
Y	18 ± 3	21 ± 3	50**
Zr	80 ± 16	120 ± 24	300**
Nb	5 ± 2	11 ± 3	10**
Mo	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	2**
Pb	13 ± 1	18 ± 2	32*

¹Местообитание растений: 1 — *Caragana Bungei*; 2 — *Oxytropis argentata* и *Astragalus tibetanus*.

²Среднее значение ± стандартное отклонение.

Таблица 3. Содержание элементов в надземных органах растений сем. Fabaceae из Горного Алтая (ppm на воздушно-сухую массу)

Элемент	<i>Oxytropis argentata</i>			<i>Astragalus tibetanus</i>			<i>Caragana Bungei</i>	
	листья	бобы	стебли	листья	бобы	стебли	листья	стебли
K	7729 ± 386 ¹	13870 ± 693	8020 ± 401	5982 ± 299	14810 ± 740	5387 ± 269	16003 ± 800	15944 ± 797
Ca	31041 ± 2483	4800 ± 384	11057 ± 885	24080 ± 1926	9849 ± 788	11091 ± 887	17837 ± 1427	21347 ± 1708
Ti	4 ± 0	9 ± 1	24 ± 1	4 ± 0	22 ± 1	10 ± 1	5 ± 0	24 ± 1
V	0.4 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0
Cr	3.4 ± 0.2	1.6 ± 0.1	3.9 ± 0.2	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	3.2 ± 0.2	1.5 ± 0.1	6.3 ± 0.3
Mn	43 ± 2	18 ± 1	26 ± 1.3	36 ± 2	27 ± 1	21 ± 1	77 ± 3.9	36 ± 2
Fe	260 ± 13	177 ± 9	300 ± 15.0	258 ± 13	381 ± 19	218 ± 11	178 ± 8.9	371 ± 19
Co	0.1 ± 0.0	н.о. ²	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Ni	4.4 ± 0.4	14.6 ± 1.5	5.8 ± 0.6	5.0 ± 0.5	12.1 ± 1.2	11.4 ± 1.1	2.1 ± 0.2	6.6 ± 0.7
Cu	4.2 ± 0.3	4.7 ± 0.3	3.6 ± 0.2	5.8 ± 0.3	5.7 ± 0.3	8.1 ± 0.5	5.3 ± 0.3	5.3 ± 0.3
Zn	16 ± 1	31 ± 2	17 ± 1	38 ± 3	44 ± 3	46 ± 3	23 ± 2	28 ± 2
As	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.0
Br	2.5 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.6 ± 0.2	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	2.0 ± 0.2	2.2 ± 0.2	6.2 ± 0.6
Rb	19 ± 2	31 ± 4	18 ± 2	11 ± 1	22 ± 3	16 ± 2	6 ± 1	5 ± 1
Sr	205 ± 27	34 ± 4	113 ± 14.7	130 ± 17	56 ± 7.3	95 ± 12	70 ± 9.1	91 ± 12
Y	2.1 ± 0.3	0.3 ± 0.0	2.0 ± 0.3	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.3	н.д. ³	0.2 ± 0.0	0.7 ± 0.1
Zr	10.4 ± 2.1	3.3 ± 0.7	9.0 ± 1.8	5.0 ± 1.0	7.1 ± 1.4	3.3 ± 0.7	3.7 ± 0.7	7.0 ± 1.4
Nb	1.6 ± 0.5	0.3 ± 0.1	1.6 ± 0.5	0.7 ± 0.2	2.7 ± 0.8	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.5 ± 0.4
Mo	2.3 ± 0.7	2.1 ± 1	2.4 ± 0.7	0.9 ± 0.3	2.6 ± 0.8	1.2 ± 0.4	н.о.	0.1 ± 0.0
Pb	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.2

¹Среднее значение ± стандартное отклонение;

²н.о. – концентрация элемента ниже предела обнаружения (0.01 ppm);

³н.д. – нет данных.

довой принадлежностью и условиями произрастания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены достоверные данные по содержанию 20 элементов в надземных органах *O. argentata*, *A. tibetanus* и *C. Bungei* и почвах из их местообитаний в Чуйской котловине. Метод РФА СИ применим для определения элементов в растениях и почвах, обеспечивает получение новых аналитических данных, которые подтверждены российскими стандартными образцами травозлаковой смеси и байкальского ила. Отмечена связь накопления элементов с видовой принадлежностью растений, жизненной формой, органа, условиями произрастания. Полученные данные по элементному составу растительных образцов и почв могут быть включены в базы данных.

Авторы выражают благодарность Ольге Васильевне Чанкиной за выполнение анализов. Работа выполнена в рамках государственного задания ЦСБС СО РАН по проекту АААА-А21-

121011290025-2 при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Республики Алтай (проект № 20-44-040002-р_а). В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Новосибирский ЛСЭ”, “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, поддержанное проектом RFME-FI62119X0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суртаева Л.И., Федоров Ю.Н., Шевченко С.А. и др. // Мат. VIII Междунар. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы сельского хозяйства горных территорий” (Горно-Алтайск, 2021). С. 34.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. // Эталоны. Стандарт. образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 33.
3. Красноров И.М., Артемов И.А. Определитель растений Республики Алтай. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 701 с.
4. Lombi E., Susini J. // Plant Soil. 2009. V. 320. P. 1.
5. Vanhoof C., Bacon J.R., Ellis A.T. et al. // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2019. V. 34. P. 1750.

6. Singh V.K., Kawai J., Tripathi D.K. X-ray fluorescence in biological sciences: Principles, instrumentation, and applications. Wiley, 2022. 688 p.
7. Ендонова Г.Б., Анцупова Т.П., Чупарина Е.В., Айсуева Т.С. // Изв. Иркутск. гос. ун-та. Сер. Биология. Экология. 2016. Т. 16. С. 37.
8. Ревенко А.Г., Шарыкина Д.С. // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6.
9. Rodrigues E.S., Gomes M.H.F., Duran N.M. et al. // Front. Plant Sci. 2018. V. 9. Art. No. 1588.
10. Montanha G.S., Rodrigues E.S., Marques J.P.R. et al. // Metallomics. 2020. V. 12. P. 183.
11. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. // ЖАХ. 2021. Т. 76. № 2. С. 99; Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. // J. Analyt. Chem. 2021. V. 76. No. 2. P. 137.
12. Trunova V.A., Sidorina A.V., Zolotarev K.V. // X-ray Spectrometry. 2015. V. 44. No. 4. P. 226.
13. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
14. Дарьин А.В., Ракиун Я.В. // Науч. вестн. Новосиб. гос. техн. ун-та. 2013. № 2(51). С. 112.
15. Арнаутов Н.А. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. Новосибирск, 1990. 220 с.
16. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010. 548 p.
17. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298.
18. Битюцкий Н.П. Микроэлементы высших растений. СПб: СПбГУ, 2020. 368 с.

SR-XRFA in botanical research: the element composition of the Altai Mountain plants (family Fabaceae)

E. P. Khramova^{a, *}, S. Ya. Syeva^b, Ya. V. Rakshun^c, D. S. Sorokoletov^c

^a Central Siberian Botanical Garden of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b Federal Altai Scientific Center of Agrobiotechnologies, Barnaul, 656910 Russia

^c Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: khramova@ngs.ru

A study has been made for the first time on the element composition of both the plants of three species, growing in the Chuyskaya Basin of Altai Mountain, and the samples of soil from their habitat using the method of X-ray fluorescence analysis, involving synchrotron radiation (SR-XRFA). The accumulation of elements depends on plant species, life form and growing conditions. The data obtained on the elemental composition of plant samples and soils can be included in databases.