

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 573.6+574.64

doi: 10.26907/2542-064X.2024.1.66-81

КОМБИНИРОВАННОЕ ДЕЙСТВИЕ Mn(II) И РЕЗОРЦИНА НА РЯСКУ

Е.В. Столповская¹, В.О. Суховнина², Г.О. Жданова¹, О.А. Бархатова¹,
А.Д. Стом¹, М.Н. Саксонов¹, А.Б. Купчинский², Т.С. Лозовая³,
М.Ю. Толстой³, С.Н. Филиппова⁴, Д.И. Стом^{1,2,3}

¹Иркутский государственный университет, г. Иркутск, 664003, Россия

²Байкальский музей СО РАН, п. Листвянка, 664520, Россия

³Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, 664074, Россия

⁴Белорусский государственный университет, Минск, 220030, Беларусь

Аннотация

В острых опытах исследовано комбинированное действие Mn(II) и резорцина (0.01 н и 0.2 н) на водное растение *Lemna minor* (ряска). Тест-откликом является нарушение проницаемости тканей, о чем свидетельствует выход электролитов из растения в водную среду после 30 мин контакта ряски с токсикантами. Эксперимент показал, что токсичность эквивалентных смесей резорцина и Mn(II) (с их содержанием 0.2 н) возрастает по сравнению с индивидуальными соединениями. Подобный эффект проявляется как для свежеприготовленных растворов, так и для растворов, выдержанных перед экспериментом в течение 20 ч с момента приготовления. Изменение УФ-вид-спектров поглощения смеси резорцина и Mn(II) при эквивалентном соотношении (0.01 н) компонентов свидетельствует о протекании комплексобразования или иного типа взаимодействия. При соотношении токсикантов в смеси 1:20 (0.01 н – Mn(II) и 0.2 н – резорцин) наблюдается снижение токсического воздействия системы на ряску по сравнению с индивидуальным воздействием этих веществ. Полученные результаты подтверждают необходимость учета взаимодействий в смесях тяжелых металлов и фенольных соединений при оценке качества водных сред.

Ключевые слова: резорцин, *Lemna minor*, Mn(II), электропроводность, проницаемость мембран, биотестирование, токсичность, комбинированное действие.

Введение

Среди неорганических загрязнителей особую опасность представляют ионы тяжелых металлов вследствие их устойчивости и токсичности [1–6]. К числу этих металлов относится и марганец. Окружающая среда характеризуется достаточно высоким содержанием марганца и сопутствующих тяжелых металлов, которые образуются при выветривании и выщелачивании отвальных шлаков, а также во время других процессов, связанных с добычей марганца, его плавкой и т. п. Затем по разным причинам соли марганца могут попадать в водные объекты [7].

С другой стороны, марганец является неотъемлемой частью ряда нескольких ключевых процессов жизнедеятельности растений, таких как фотосинтез, смягчение повреждений от активных форм кислорода и окислительно-восстановительные реакции [8]. Однако избыток марганца оказывает отрицательное воз-

действие на растения, которое проявляется, в частности, в виде хлороза листьев, темных включений и/или симптомов сморщивания, что обычно интерпретируется как стресс. При этом на фитотоксичность марганца могут влиять условия окружающей среды – световой режим, температура, химический состав субстрата, а также присутствие в среде других соединений, в том числе органических. Среди последних по общему объему и многообразию эффектов, оказываемых на представителей биоты, следует выделить фенольные соединения [9–11], способные вступать в различные взаимодействия с металлами, что приводит к изменению их биологических эффектов.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что токсикологические аспекты совместного воздействия рассматриваемых поллютантов остаются малоизученными. Описаны лишь отдельные примеры исследований комбинированных эффектов, наблюдаемых при одновременном присутствии фенольных соединений и тяжелых металлов в водных средах [12, 13]. Эти эффекты важны как для понимания взаимодействия компонентов природных экосистем в условиях их антропогенного загрязнения, так и для оценки качества водных сред и прогнозирования экологических ситуаций, поскольку необходимо учитывать реакции, протекающие в смесях тяжелых металлов и полифенольных соединений, и изменение их токсичности при этом.

В связи с этим целью данной работы является оценка комбинированного токсического действия двухатомного фенола резорцина и $MnSO_4$ на водное растение *Lemna minor*.

1. Объекты и методы исследования

1.1. Тест-объект. Ряску (*L. minor*) отбирали для исследования в небольших водоемах в районе о. Юность (Иркутск, Россия). В лабораторных условиях *L. minor* культивировали в стеклянных сосудах при температуре 20–22 °С и искусственном освещении 650–850 Лк на питательной среде Штейнберга [14].

1.2. Исследуемые токсиканты. Источником ионов Mn(II) служил его сульфат ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) марки х.ч. Резорцин (ч) перед экспериментами очищали путем возгонки под вакуумом.

В токсикометрических опытах использовали свежеприготовленные в дистиллированной воде растворы указанных соединений с концентрациями 0.01 и 0.2 н. Выбор этих значений проводили на основе результатов предварительных экспериментов, в которых было показано, что 0.2 н растворы обладают выраженным ингибирующим действием, а 0.01 н растворы не оказывают токсического воздействия на тест-реакцию. Бинарные смеси получали смешиванием в различных соотношениях поллютантов при этих концентрациях (табл. 1).

Табл. 1

Состав смесей резорцина и Mn(II) для токсикометрических опытов

$H_{\text{резорцин}}$, н	$H_{\text{Mn(II)}}$, н	Соотношение эквивалентных концентраций Mn(II) : резорцин
0.01	0.01	1:1
0.2	0.2	1:1
0.01	0.2	20:1
0.2	0.01	1:20

При регистрации UV-Vis-спектров растворов концентрации исследуемых соединений были несколько ниже (табл. 2).

Табл. 2

Состав смесей резорцина и Mn(II) при регистрации UV-Vis-спектров

$H_{\text{резорцина}}, \text{H}$	$H_{\text{Mn(II)}}, \text{H}$	Соотношение эквивалентных концентраций Mn(II) : резорцин
0.0010	0.0010	1:1
	0.0040	4:1
	0.010	10:1
	0.040	40:1
0.010	0.0010	1:10
	0.0040	1:2.5
	0.010	1:1
	0.040	4:1
0.00050	0.00050	1:1
	0.00025	1:20
	0.010	20:1

1.3. Токсикометрические исследования. В растворы рассматриваемых токсикантов и их смесей вносили навеску *L. minor* из расчета 0.5 г (сырой вес) на 50 мл раствора. Обработка растений в растворах токсикантов (в контроле – в дистиллированной воде) составляла 30 мин (острый опыт). Экспонирование проводили при температуре 20–22 °С в темноте. После этого ряску тщательно и многократно промывали дистиллированной водой. Затем ряску помещали в стакан с 50 мл дистиллированной воды и измеряли электропроводность растворов в течение 90 мин с помощью кондуктометра «Эксперт-002» («Эконикс-эксперт», Россия) с погружным датчиком УЭП-П-С. Результаты сопоставляли с данными, полученными на ряске, выдержанной в дистиллированной воде без добавления токсикантов. Повышение значений выхода электролитов в водных растворах из *L. minor* из-за нарушения барьерных свойств поверхностных структур растений служило критерием оценки токсического действия поллютантов.

Токсикометрические измерения проводили со свежеприготовленными растворами, а также с выдержанными в темноте при 20 °С в течение 20 ч после приготовления.

1.4. Физико-химический анализ. UV-Vis-спектры растворов фенольных соединений, Mn(II) и их смесей регистрировали на спектрофотометре рНотоLab 6600 (WTW, Германия). Измерение рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) растворов токсикантов и водной среды, в которую была помещена предварительно обработанная токсикантами ряска, проводили на анализаторе «Эксперт-001-4(0.4)» («Эконикс-эксперт», Россия), оснащенном электродами ЭСК-1 и ЭРП-105 для определения рН раствора и окислительно-восстановительного потенциала соответственно.

1.5. Статистическая обработка данных. Выполняли не менее пяти независимых опытов с тремя параллельными измерениями в каждом. Статистическую обработку данных проводили с помощью программы Excel (Microsoft, США). На графиках представлены значения среднего арифмети-

ческого и стандартное отклонение среднего арифметического (или средняя квадратичная ошибка). Выводы сделаны при вероятности безошибочного прогноза $P \geq 0.95$. Достоверность различия результатов оценивали с помощью критерия Стьюдента.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Нарушение проницаемости клеточных мембран *L. minor*. Воздействие на ряску эквинормальной смеси резорцина и Mn(II) (0.2 н) приводит к более высокому выходу электролитов, чем при индивидуальном воздействии каждого из токсикантов. Так, электропроводность воды, в которую была помещена ряска, обработанная свежеприготовленной 0.2 н смесью резорцина и Mn(II), за 90 мин измерений возросла в 22 раза (с 1.95 до 42.6 мкСм). После индивидуального воздействия на ряску свежеприготовленными растворами каждого из испытуемых соединений электропроводность за аналогичное время увеличивалась по отношению к контролю только в 11.5 раз (с 2.4 ± 0.4 до 27.4 ± 1.6 мкСм после воздействия 0.2 н резорцина и с 2.0 ± 0.1 до 23.3 ± 0.9 мкСм после действия 0.2 н Mn(II)) (рис. 1, а).

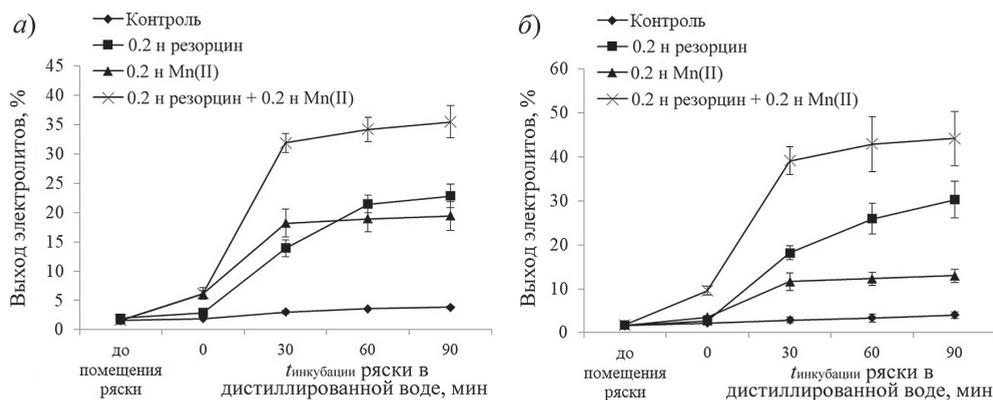


Рис. 1. Изменение электропроводности инкубационных растворов с ряской *L. minor*, предварительно экспонированной в течение 30 мин в 0.2 н растворах Mn(II), резорцина и их смеси: а) свежеприготовленные растворы; б) растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления

Сходная тенденция выявлена и при использовании аналогичных растворов токсикантов, но выдержанных с момента приготовления 20 ч (рис. 1, б). В этом случае эффект системы Mn(II)–резорцин в 1.5 и 3.4 раза выше по сравнению с индивидуальным воздействием резорцина и Mn(II) соответственно. Следует отметить, что выход электролитов после выдерживания растений с резорцином увеличивался в большей степени, чем при воздействии Mn(II) (рис. 1), причем эта тенденция более выражена в опытах с растворами, выдержанными в течение 20 ч с момента приготовления (рис. 1, б).

Добавление 0.01 н раствора Mn(II) к 0.2 н раствору резорцина приводило к снижению негативного воздействия последнего по отношению к ряске. Так, выход электролитов из тканей растения за 90 мин был на 24% ниже, чем при обработке *L. minor* индивидуальным раствором резорцина в указанной концентрации (рис. 2, а).

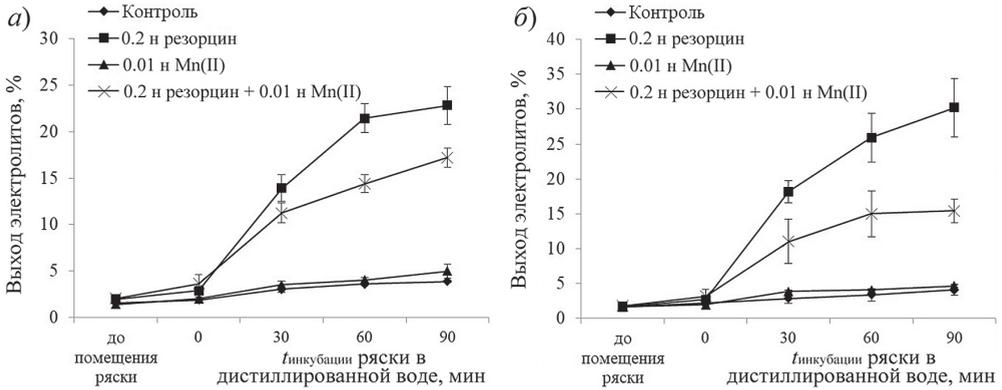


Рис. 2. Изменение электропроводности инкубационных растворов с ряской *L. minor*, предварительно экспонированной в течение 30 мин в растворах 0.01 н Mn(II), 0.2 н резорцина и их смеси: а) свежеприготовленные растворы; б) растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления

Подобный эффект установлен и при использовании растворов токсикантов, выдержанных в течение 20 ч с момента приготовления (рис. 2, б). Более того, в этом случае соответствующее снижение токсического действия смеси Mn(II)–резорцин (на 39, 42 и 49% при продолжительности опыта 30, 60 и 90 мин соответственно) является более выраженным по сравнению с эффектом индивидуально-го раствора резорцина (рис. 2, б).

Добавление 0.01 н резорцина к 0.2 н Mn(II) не приводит к значительному изменению электропроводности раствора после выдерживания с растениями на всех этапах эксперимента (рис. 3).

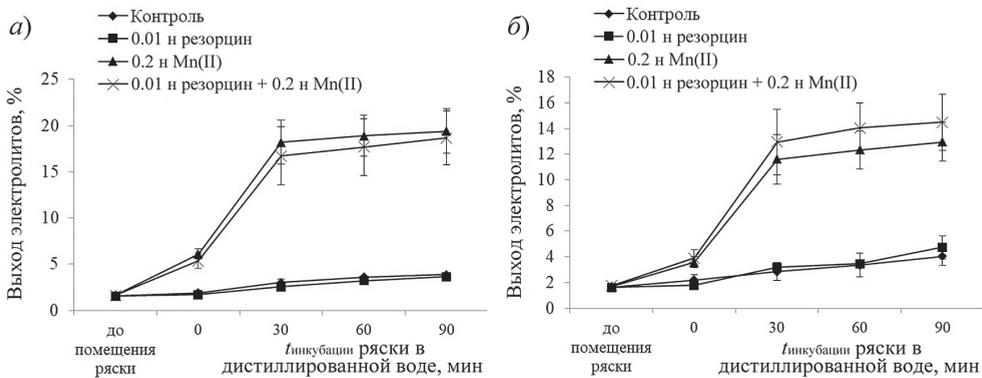


Рис. 3. Изменение электропроводности инкубационных растворов с ряской *L. minor*, предварительно экспонированной в течение 30 мин в растворах 0.2 н Mn(II), 0.01 н резорцина и их смеси: а) свежеприготовленные растворы; б) растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления

Электропроводность инкубационных растворов с ряской *L. minor*, предварительно выдержанной в растворах 0.01 н Mn(II), резорцина и их смеси, практически не различается независимо от времени выдерживания растворов токсикантов перед контактом с ряской. Кроме того, результаты близки к контрольным значениям, полученным для растворов с необработанными токсикантами растением.

2.2. Изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала испытуемых растворов после инкубирования в них ряски *L. minor*. Параллельно анализировали изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала исследуемых растворов резорцина, Mn(II) и их смесей до и после экспонирования в них растений.

Значения рН индивидуальных растворов резорцина и Mn(II) находятся в области 5.6–6.2. Смешивание компонентов смеси не приводило к значительным изменениям рН. В эквинормальных смесях, как 0.2 н, так и 0.01 н, значения рН незначительно снижались относительно соответствующих значений для растворов Mn(II), но при этом были чуть выше, чем рН растворов резорцина. Так, в смеси 0.2 н растворов резорцина (рН 5.6) и Mn(II) (рН 6.2) устанавливался рН 5.8 и в системе, содержащей 0.01 н растворы резорцина (рН 5.6) и Mn(II) (рН 5.9), также устанавливался рН 5.8. В смеси, содержащей 0.2 н Mn(II) и 0.01 н резорцина, значение рН также принимало усредненное значение 6.0. А добавление 0.01 н раствора Mn(II) (рН 5.9) к 0.2 н раствору резорцина (рН 5.6) снижало рН до уровня рН резорцина. Отсутствие резких изменений рН сразу после приготовления растворов может свидетельствовать в пользу того, что на этом этапе не происходит никаких химических взаимодействий между компонентами смесей. После 30 мин выдерживания с растениями рН растворов 0.2 и 0.01 н резорцина незначительно повышался, но менее чем на единицу.

Описанные тенденции изменения рН характерны и для экспериментов в системах с предварительно выдержанными в течение 20 ч растворами токсикантов.

Вероятно, некоторое снижение рН смесей Mn(II) с резорцином указывает на возможное образование комплекса, подобно тому, как образование комплексов железа с катехолоподобными веществами способствует высвобождению H^+ и, соответственно, некоторому снижению рН [15].

ОВП индивидуальных растворов резорцина и Mn(II) при выбранных концентрациях после выдерживания с растениями повышается более интенсивно, чем в контрольном растворе (растение, выдержанное в дистиллированной воде) (табл. 3). Для растворов резорцина увеличение ОВП составляет 70 мВ, а для растворов Mn(II) – 64 и 78 мВ для 0.01 и 0.2 н растворов соответственно, в то время как ОВП воды (контроль до экспонирования растения) изменяется в присутствии растений на 40 мВ. Возможно, в водных растворах происходит некоторое автоокисление и двухатомных фенолов, и Mn(II). В связи с этим окислительно-восстановительный потенциал растворов сдвигается в сторону больших значений. В смесях Mn(II)–резорцин наблюдается повышение ОВП на 30–53 мВ, что согласуется с таковым в контрольном опыте (40 мВ).

Таким образом, испытуемые растения изменяли ОВП смесей резорцин–Mn(II) в меньшей степени, чем ОВП их индивидуальных растворов. Аналогичная тенденция характерна и для растворов токсикантов, предварительно выдержанных в течение 20 ч с момента приготовления (табл. 3).

Табл. 3

Окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) растворов, содержащих резорцин, Mn(II) и их смеси, до и после экспонирования яски в течение 30 мин

Состав раствора	ОВП растворов до экспонирования яски, мВ		ОВП растворов после экспонирования яски, мВ		ΔE (до и после экспонирования яски), мВ	
	Свежеприготовленные растворы	Растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления	Свежеприготовленные растворы	Растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления	Свежеприготовленные растворы	Растворы, выдержанные 20 ч с момента приготовления
Контроль	172 ± 2.2	205 ± 4.6	217 ± 2.3	314 ± 7.3	45	109
Резорцин 0.2 н	182 ± 3.8	207 ± 4.6	252 ± 0.6	310 ± 5.5	70	103
Резорцин 0.01 н	171 ± 2.0	192 ± 2.8	241 ± 1.8	297 ± 6.1	70	105
Mn(II) 0.2 н	205 ± 3.8	230 ± 6.6	283 ± 1.0	300 ± 5.1	78	70
Mn(II) 0.01 н	203 ± 5.2	235 ± 3.2	267 ± 1.9	303 ± 5.6	64	68
Резорцин 0.2 н + Mn(II) 0.2 н	200 ± 5.8	222 ± 6.5	253 ± 3.0	287 ± 2.0	53	65
Резорцин 0.2 н + Mn(II) 0.01 н	200 ± 2.9	239 ± 3.9	240 ± 1.1	284 ± 6.3	40	45
Резорцин 0.01 н + Mn(II) 0.2 н	197 ± 4.8	212 ± 8.7	238 ± 1.1	279 ± 6.3	41	67
Резорцин 0.01 н + Mn(II) 0.01 н	201 ± 2.9	245 ± 3.9	231 ± 2.6	274 ± 5.7	30	29

2.3. UV-Vis-спектры системы резорцин–Mn(II). Из представленных на рис. 4 UV-Vis-спектров системы резорцин–Mn(II) можно заключить следующее. Во всех представленных системах с низкой концентрацией резорцина (0.0010 н) как в эквинормальном соотношении, так и при 4–40-кратных избытках ионов Mn(II) спектры поглощения смесей совпадают со спектром чистого резорцина (рис. 4, *а, в, д, ж*). Это позволяет предполагать отсутствие взаимодействий между резорцином и Mn(II) в этих растворах.

При использовании более высоких концентраций резорцина (0.010 н) спектр поглощения смесей изменяется для всех рассмотренных соотношений Mn(II) : резорцин (4:1, 1:1, 1:2.5, 1:10) (рис. 4, *б, з, е, з*). При этом отмечается исчезновение максимума поглощения резорцина при 190 нм и появление нового максимума в области 214–216 нм, а также увеличение интенсивности поглощения при 270 нм. Возможно, происходило частичное окисление резорцина. Это косвенно подтверждается спектрами поглощения чистого резорцина на рис. 4, *е* и *з*, которые не совпадают с таковыми на рис. 4, *б* и *з* и соответствуют виду спектров смеси резорцин–Mn(II). В пользу комплексования или другого взаимодействия резорцина и Mn(II) свидетельствует изменение спектров поглощения для эквинормальной смеси с 0.010 н концентрацией компонентов.

В следующей серии измерений UV-Vis-спектров концентрация резорцина составила 0.00050 н, а соотношения эквивалентных концентраций Mn(II) : резорцин – 1:1, 1:20 и 20:1, как в опытах по исследованию влияния токсикантов и их смесей на ряску. На рис. 5, *а–в* представлены спектры поглощения свежеприготовленных растворов, а на рис. 5, *г–е* – растворов, выдержанных в течение 20 ч с момента приготовления.

Спектры поглощения свежеприготовленных растворов смесей (рис. 5, *а–в*) практически полностью совпадают со спектрами двухатомного фенола.

В спектрах растворов Mn(II), резорцина и всех рассмотренных смесей (рис. 5, *г–е*), выдержанных в течение 20 ч, отсутствуют значимые изменения по сравнению с аналогичными спектрами для свежеприготовленных растворов. В спектре смеси с 20-кратным избытком Mn(II) интенсивность полосы поглощения в области от 212 до 400 нм немного выше, чем для свежеприготовленной смеси, но все характерные максимумы и минимумы сохраняются.

На основе спектров поглощения можно предположить, что в большинстве исследуемых смесей компоненты не взаимодействуют между собой ни в свежеприготовленных, ни в выдержанных в течение 20 ч растворах, что говорит об их стабильности во времени в условиях проводимого эксперимента.

Полученные данные UV-Vis-спектроскопии не противоречат результатам, полученным при исследовании токсичности систем Mn(II)–резорцин.

Выход электролитов после 30 мин выдерживания ряски с эквинормальными 0.2 н или 0.01 н смесями Mn(II) с резорцином повышается по сравнению с аналогичным параметром при индивидуальном воздействии растворов фенольного соединения или Mn(II). Наблюдаемый эффект проявляется в случае применения как свежеприготовленных, так и выдержанных в течение 20 ч растворов токсикантов.

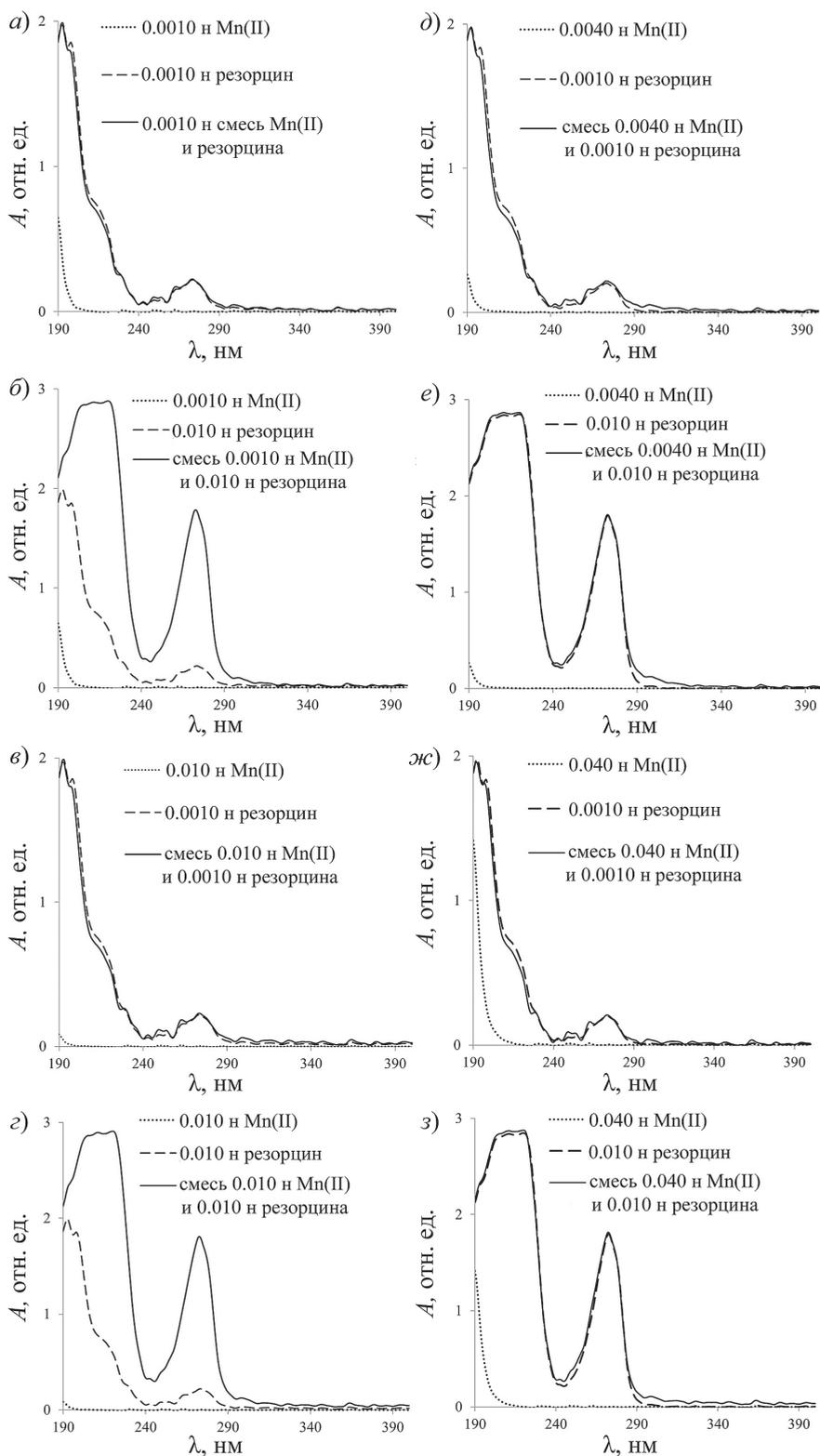


Рис. 4. UV-Vis-спектры растворов Mn(II), резорцина и их смесей с концентрацией Mn(II) 0.0010 н (а, б), 0.010 н (в, г), 0.0040 н (д, е) и 0.040 н (жс, з)

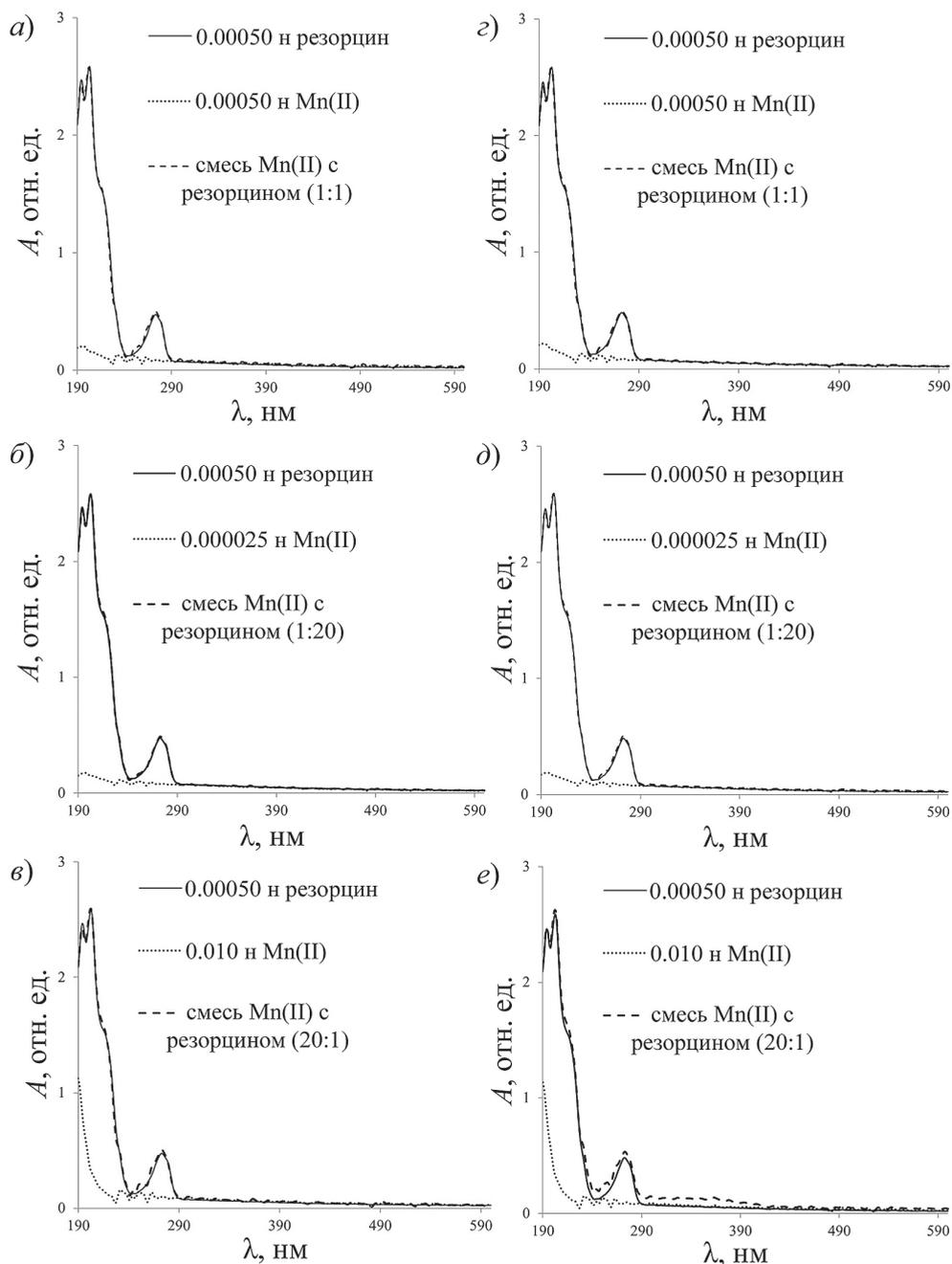


Рис. 5. UV-Vis-спектры свежеприготовленных (а–в) и выдержанных в течение 20 ч (з–е) растворов Mn(II), резорцина и их смесей с концентрацией Mn(II) 0.00050 н (а, з), 0.000025 н (б, д) и 0.010 н (в, е)

По UV-Vis спектрам видно, что между компонентами смеси не происходит взаимодействия, и повышение токсического действия может быть результатом синергического эффекта обоих компонентов. Снижение выхода электролитов в растворе резорцина после выдерживания с растениями происходит в условиях избытка фенольного соединения с высокой концентрацией. Вероятно, это происходит в резуль-

тате образования небольшого количества менее токсичного продукта, но в спектре поглощения зафиксировать его образование не удалось вследствие большого избытка резорцина.

Заключение

Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность усиления токсических эффектов Mn(II) и резорцина, оказываемых на водное растение *Lemna minor* (ряска) при совместном присутствии этих поллютантов в водных средах. Полученные результаты подтверждают необходимость учета реакций взаимодействия в смесях тяжелых металлов и фенольных соединений при оценке качества водных сред. Для этой цели может быть применима испытанная в данной работе тест-реакция ряски – нарушение проницаемости тканей растения в результате его контакта с токсикантами. Это довольно простой и экспрессный тест, так как время получения тест-отклика составляет меньше 2 ч. При этом количественная оценка проводится по фиксируемому при помощи кондуктометра выходу электролитов из растения в водную среду. В дальнейшем также необходимо сопоставить комбинированные эффекты марганца с более высокой степенью окисления и *para*-дигидроксибензола (гидрохинона), образующего при окислении *para*-бензохинон. Последние характеризуются устойчивостью, высоким окислительно-восстановительным потенциалом и повышенной токсичностью.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и МОКНСМ в рамках научного проекта № 20-54-44012 Монг_а. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Научно-экспедиционный центр “Байкал”» (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/3213559/>). Авторы признательны С.Э. Сергиенко за участие в эксперименте.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. *Ashfaq F., Inam A., Sahay S., Iqbal S.* Influence of heavy metal toxicity on plant growth, metabolism and its alleviation by phytoremediation – a promising technology // *J. Agric. Ecol. Res.* 2016. V. 6, No 2. P. 1–19. <https://doi.org/10.9734/JAERI/2016/23543>.
2. *Fan J., Daly R., Hobson P., Ho L., Brookes J.* Impact of potassium permanganate on cyanobacterial cell integrity and toxin release and degradation // *Chemosphere.* 2013. V. 92, No 5. P. 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.022>.
3. *Liu Y., Sanguanphun T., Yuan W., Cheng J.J., Meetam M.* The biological responses and metal phytoaccumulation of duckweed *Spirodela polyrhiza* to manganese and chromium // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24, No 23. P. 19104–19113. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9519-y>.
4. *Rajendran S., Priya T.A.K., Khoo K.S., Hoang T.K.A., Ng H.-S., Munawaroh H.S.H., Karaman C., Orooji Y., Show P.L.* A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils // *Chemosphere.* 2022. V. 287, Pt. 4. Art. 132369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132369>.

5. *Rebello S., Sivaprasad M.S., Anoopkumar A.N., Jayakrishnan L., Aneesh E.M., Narisetty V., Sindhu R., Binod P., Pugazhendhi A., Pandey A.* Cleaner technologies to combat heavy metal toxicity // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 296. Art. 113231. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113231>.
6. *Xu H., Yang H., Ge Q., Jiang Zh., Wu Y., Yu Y., Han D., Cheng J.* Long-term study of heavy metal pollution in the northern Hangzhou Bay of China: Temporal and spatial distribution, contamination evaluation, and potential ecological risk // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28, No 9. P. 10718–10733. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11110-6>.
7. *Wang J., Cheng Q., Xue S., Rajendran M., Wu C., Liao J.* Pollution characteristics of surface runoff under different restoration types in manganese tailing wasteland // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25, No 10. P. 9998–10005. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1338-2>.
8. *Fernando D.R., Lynch J.P.* Manganese phytotoxicity: New light on an old problem // *Ann. Bot.* 2015. V. 116, No 3. P. 313–319. <https://doi.org/10.1093/aob/mcv111>.
9. *Adebayo G.B., Orimolade B.O., Okoro H.K., Banwo M.A.* Ecotoxicological and risk assessment of hydroquinone cream residue on duckweed plants // *Niger. J. Pharm. Appl. Sci. Res.* 2019. V. 8, No 1. P. 61–65.
10. *Bähns H., Putschew A., Steinberg C.E.W.* Toxicity of hydroquinone to different freshwater phototrophs is influenced by time of exposure and pH // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. V. 20, No 1. P. 146–154. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1132-5>.
11. *Stom D.J.* Influence of polyphenols and quinones on aquatic plants and their blocking of SH-groups // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1977. V. 5, No 3. P. 291–298. <https://doi.org/10.1002/aheh.19770050309>.
12. *Kim K.T., Lee Y.G., Kim S.D.* Combined toxicity of copper and phenol derivatives to *Daphnia magna*: Effect of complexation reaction // *Environ. Int.* 2006. V. 32, No 4. P. 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.11.002>.
13. *Stom D.I., Geel T.A., Shahova G.V., Aprelkova N.F., Medvedeva S.E., Menshikova O.A.* Influence of mixtures of phenols and metals on luminous bacteria // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1991. V. 19, No 1. P. 103–120. <https://doi.org/10.1002/aheh.19910190113>.
14. ISO 20079:2005. Water quality – determination of the toxic effect of water constituents and waste water to duckweed (*Lemna minor*) – duckweed growth inhibition test. ISO TC 147/SC 5, 2005. 23 p.
15. *Xiao J., Wang C., Liu H.* Fenton-like degradation of dimethyl phthalate enhanced by quinone species // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 382. Art. 121007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121007>.

Поступила в редакцию 09.07.2023

Принята к публикации 17.12.2023

Столповская Елена Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории водной токсикологии НИИ биологии

Иркутский государственный университет

ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия

E-mail: stelchem@mail.ru

Суховнина Виктория Олеговна, аспирант

Байкальский музей СО РАН

ул. Академическая, д. 1, п. Листвянка, Иркутская обл., 664520, Россия

E-mail: biosvo@mail.ru

- Жданова Галина Олеговна**, научный сотрудник лаборатории водной токсикологии НИИ биологии
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия
E-mail: *zhdanova86@ya.ru*
- Бархатова Оксана Анатольевна**, кандидат биологических наук, доцент, заместитель декана по учебной работе географического факультета, доцент кафедры гидрологии и природопользования
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия
E-mail: *barhat@georg.isu.ru*
- Стом Алина Дэвардовна**, кандидат биологических наук, доцент географического факультета
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия
E-mail: *apatania@yandex.ru*
- Саксонов Михаил Наумович**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории водной токсикологии НИИ биологии
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия
E-mail: *msaksonov@mail.ru*
- Купчинский Александр Борисович**, кандидат биологических наук, директор
Байкальский музей СО РАН
ул. Академическая, д. 1, п. Листвянка, Иркутская обл., 664520, Россия
E-mail: *bm@isc.irk.ru*
- Лозовая Татьяна Сергеевна**, кандидат биологических наук, доцент
Иркутский национальный исследовательский технический университет
ул. Лермонтова, д. 83, г. Иркутск, 664074, Россия
E-mail: *tnike75@mail.ru*
- Толстой Михаил Юрьевич**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой инженерных коммуникаций и систем жизнеобеспечения, директор инновационного центра «Энергоэффективность», научный руководитель лаборатории качества воды
Иркутский национальный исследовательский технический университет
ул. Лермонтова, д. 83, г. Иркутск, 664074, Россия
E-mail: *tolstoi@istu.edu*
- Филиппова Светлана Николаевна**, кандидат биологических наук, доцент кафедры биологии растительных клеток и биоинженерии биологического факультета
Белорусский государственный университет
просп. Независимости, д. 4, г. Минск, 220030, Беларусь
E-mail: *FilippSN@bsu.by*
- Стом Дэвард Иосифович**, доктор биологических наук, профессор, заслуженный работник Высшей Школы РФ, главный научный сотрудник Байкальского музея СО РАН, профессор биолого-почвенного факультета Иркутского государственного университета, заведующий лабораторией водной токсикологии НИИ биологии, профессор кафедры инженерных коммуникаций и систем жизнеобеспечения Иркутского национального исследовательского технического университета
Байкальский музей СО РАН
ул. Академическая, д. 1, п. Листвянка, Иркутская обл., 664520, Россия
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, д. 1, г. Иркутск, 664003, Россия
Иркутский национальный исследовательский технический университет
ул. Лермонтова, д. 83, г. Иркутск, 664074, Россия
E-mail: *stomd@mail.ru*

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.1.66-81

Combined Effect of Mn(II) and Resorcinol on Duckweed

E.V. Stolpovskaya ^{a*}, *V.O. Sukhovnina* ^{b**}, *G.O. Zhdanova* ^{a***}, *O.A. Barkhatova* ^{a****}, *A.D. Stom* ^{a*****},
M.N. Saksonov ^{a*****}, *A.B. Kupchinsky* ^{b*****}, *T.S. Lozovaya* ^{c*****},
M.Yu. Tolstoy ^{c*****}, *S.N. Filippova* ^{d*****}, *D.I. Stom* ^{a,b,c*****}

^a*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

^b*Baikal Museum, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Listvyanka, 664520 Russia*

^c*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia*

^d*Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus*

E-mail: **stelchem@mail.ru*, ***biosvo@mail.ru*, ****zhdanova86@ya.ru*, *****barhat@georg.isu.ru*,
******apatania@yandex.ru*, ******msaksonov@mail.ru*, ******bm@jsc.irk.ru*, ******tnike75@mail.ru*,
******tolstoi@istu.edu*, ******FilippSN@bsu.by*, ******stomd@mail.ru*

Received July 7, 2023; Accepted December 17, 2023

Abstract

This study explores the combined toxic effect of Mn(II) and resorcinol (0.01 n and 0.2 n) on duckweed (*Lemna minor*). During the acute experiments, the plants released electrolytes into the aquatic environment after 30 min of exposure to the toxicants, indicating a disruption of tissue permeability as a test response. The experiments showed that the toxicity of the equinormal mixtures of resorcinol and Mn(II) (0.2 n each) increased relative to their single solutions. This was observed both in the freshly prepared solutions and in the solutions stored for 20 h prior to the experiments. The change in the UV absorption spectra indicates that there was complexation or other interaction between resorcinol and Mn(II) at equinormal concentrations (0.01 n). At the Mn(II) : resorcinol ratio of 1:20 (0.01 n Mn(II) and 0.2 n resorcinol), the toxicity of the system to duckweed decreased compared to the separate effects of these substances. The results obtained highlight the importance of considering the interactions between heavy metals and phenolic compounds when assessing the quality of aquatic environments.

Keywords: resorcinol, *Lemna minor*, Mn(II), electrical conductivity, membrane permeability, bio-testing, toxicity, combined action

Acknowledgements. This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Ministry of Education, Culture, Science, and Sports of Mongolia (project no. 20-54-44012 Mong_a). The equipment was provided by the Center for Collective Use “Baikal Research and Expedition Center” (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/3213559>). We also thank S.E. Sergienko for participating in the experiments.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Fig. 1. Electrical conductivity of the incubation solutions with *L. minor* pre-exposed to Mn(II) (0.2 n), resorcinol (0.2 n), and their mixtures for 30 min: *a*) freshly prepared solutions; *b*) solutions stored for 20 h from the moment of preparation.

Fig. 2. Electrical conductivity of the incubation solutions with *L. minor* pre-exposed to Mn(II) (0.01 n), resorcinol (0.2 n), and their mixtures for 30 min: *a*) freshly prepared solutions; *b*) solutions stored for 20 h from the moment of preparation.

Fig. 3. Electrical conductivity of the incubation solutions with *L. minor* pre-exposed to Mn(II) (0.2 n), resorcinol (0.01 n), and their mixtures for 30 min: *a*) freshly prepared solutions; *b*) solutions stored for 20 h from the moment of preparation.

Fig. 4. UV-Vis spectra of Mn(II), resorcinol, and their mixtures. Mn(II) concentrations are 0.001 n (*a, b*), 0.010 n (*c, d*), 0.0040 (*e, f*), and 0.040 n (*g, h*).

Fig. 5. UV-Vis spectra of Mn(II), resorcinol, and their mixtures: freshly prepared (*a–c*) solutions, solutions stored for 20 h from the moment of preparation (*d–f*). Mn(II) concentrations are 0.00050 n (*a, d*), 0.000025 n (*b, e*), and 0.010 n (*c, f*).

References

1. Ashfaque F., Inam A., Sahay S., Iqbal S. Influence of heavy metal toxicity on plant growth, metabolism and its alleviation by phytoremediation – a promising technology. *J. Agric. Ecol. Res.*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 1–19. <https://doi.org/10.9734/JAERI/2016/23543>.
2. Fan J., Daly R., Hobson P., Ho L., Brookes J. Impact of potassium permanganate on cyanobacterial cell integrity and toxin release and degradation. *Chemosphere*, 2013, vol. 92, no. 5, pp. 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.022>.
3. Liu Y., Sanguanphun T., Yuan W., Cheng J.J., Meenam M. The biological responses and metal phytoaccumulation of duckweed *Spirodela polyrrhiza* to manganese and chromium. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, vol. 24, no. 23, pp. 19104–19113. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9519-y>.
4. Rajendran S., Priya T.A.K., Khoo K.S., Hoang T.K.A., Ng H.-S., Munawaroh H.S.H., Karaman C., Orooji Y., Show P.L. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, 2022, vol. 287, pt. 4, art. 132369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132369>.
5. Rebello S., Sivaprasad M.S., Anoopkumar A.N., Jayakrishnan L., Aneesh E.M., Narisetty V., Sindhu R., Binod P., Pugazhendhi A., Pandey A. Cleaner technologies to combat heavy metal toxicity. *J. Environ. Manage.*, 2021, vol. 296, art. 113231. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113231>.
6. Xu H., Yang H., Ge Q., Jiang Zh., Wu Y., Yu Y., Han D., Cheng J. Long-term study of heavy metal pollution in the northern Hangzhou Bay of China: Temporal and spatial distribution, contamination evaluation, and potential ecological risk. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 9, pp. 10718–10733. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11110-6>.
7. Wang J., Cheng Q., Xue S., Rajendran M., Wu C., Liao J. Pollution characteristics of surface runoff under different restoration types in manganese tailing wasteland. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, no. 10, pp. 9998–10005. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1338-2>.
8. Fernando D.R., Lynch J.P. Manganese phytotoxicity: New light on an old problem. *Ann. Bot.*, 2015, vol. 116, no. 3, pp. 313–319. <https://doi.org/10.1093/aob/mcv111>.
9. Adebayo G.B., Orimolade B.O., Okoro H.K., Banwo M.A. Ecotoxicological and risk assessment of hydroquinone cream residue on duckweed plants. *Niger. J. Pharm. Appl. Sci. Res.*, 2019, vol. 8, no. 1, pp. 61–65.
10. Bährs H., Putschew A., Steinberg C.E.W. Toxicity of hydroquinone to different freshwater phototrophs is influenced by time of exposure and pH. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 146–154. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1132-5>.
11. Stom D.J. Influence of polyphenols and quinones on aquatic plants and their blocking of SH-groups. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1977, vol. 5, no. 3, pp. 291–298. <https://doi.org/10.1002/ahch.19770050309>.
12. Kim K.T., Lee Y.G., Kim S.D. Combined toxicity of copper and phenol derivatives to *Daphnia magna*: Effect of complexation reaction. *Environ. Int.*, 2006, vol. 32, no. 4, pp. 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.11.002>.
13. Stom D.I., Geel T.A., Shahova G.V., Aprelkova N.F., Medvedeva S.E., Menshikova O.A. Influence of mixtures of phenols and metals on luminous bacteria. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1991, vol. 19, no. 1, pp. 103–120. <https://doi.org/10.1002/ahch.19910190113>.

14. ISO 20079:2005. Water quality – determination of the toxic effect of water constituents and waste water to duckweed (*Lemna minor*) – duckweed growth inhibition test. ISO TC 147/SC 5, 2005. 23 p.
15. Xiao J., Wang C., Liu H. Fenton-like degradation of dimethyl phthalate enhanced by quinone species. *J. Hazard. Mater.*, 2020, vol. 382, art. 121007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121007>.

Для цитирования: Столповская Е.В., Суховнина В.О., Жданова Г.О., Бархатова О.А., Стом А.Д., Саксонов М.Н., Купчинский А.Б., Лозовая Т.С., Толстой М.Ю., Филиппова С.Н., Стом Д.И. Комбинированное действие Mn(II) и резорцина на ряску // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 1. С. 66–81. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.1.66-81>.

For citation: Stolpovskaya E.V., Sukhovnina V.O., Zhdanova G.O., Barkhatova O.A., Stom A.D., Saksonov M.N., Kupchinsky A.B., Lozovaya T.S., Tolstoy M.Yu., Filippova S.N., Stom D.I. Combined effect of Mn(II) and resorcinol on duckweed. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 1, pp. 66–81. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.1.66-81>. (In Russian)