

## PORÓWNANIE TOKSYCZNOŚCI I PRZYSWAJALNOŚCI NIKLU U ROŚLIN JĘCZMIENIA JAREGO (*Hordeum vulgare* L.) POBRANEGO Z FORMY NIEORGANICZNEJ I Z KOMPLEKSÓW ORGANICZNYCH<sup>1</sup>

Jolanta Molas, Bożena Niemczuk, Kazimierz Dziuba

Zakład Biologii Roślin, Instytut Nauk Rolniczych w Zamościu,  
Akademia Rolnicza w Lublinie

### Wstęp

Nikiel należy do grup metali przejściowych i stosunkowo łatwo tworzy związki kompleksowe [HAY 1987]. W roztworze glebowym pierwiastek ten występuje więc zarówno jako wolny jon ( $Ni^{2+}$ ), jak też w formie jonów kompleksowych w połączeniu z ligandami organicznymi i nieorganicznymi [ADRIANO 1986; KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999]. Przystawalność i toksyczność dostępnych dla roślin form chemicznych tego pierwiastka jest różna i m.in. zależy od ich natury chemicznej, warunków środowiska (m.in. pH i składu granulometrycznego gleby), jak też od podatności gatunku na ich akumulację. Według badań KRÄMER i in. [1996] fitoprzystawalność Ni z kompleksu z histydyną (Ni(II)-His) jest większa, a fitotoksyczność mniejsza niż pobranego z formy nieorganicznej (siarczanowej). Odwrotną zależność stwierdziła MOLAS [1997], gdzie Ni z kompleksu z kwasem glutaminowym (Ni(II)-Glu) był w mniejszej ilości pobierany przez rośliny kapusty, hodowane na agarowej pożywce w warunkach *in vitro* niż z formy nieorganicznej, ale jego fitotoksyczność była większa. Wielu autorów wykazało znaczną redukcję fitoprystawalności i fitotoksyczności Ni pobranego z kompleksu z kwasu etylenodwuaminoczwerooctowego (EDTA) [ESKEW i in. 1984; ALBASEL, COTTENIE 1985; MOLAS 1997]. Zróżnicowanie w fitoprystawalności nikielu zależy od jego formy chemicznej jest duże i tak np. według badań SPIAK [1997] występuje nie tylko pomiędzy formami nieorganicznymi i organicznymi, ale także pomiędzy formami nieorganicznymi tego metalu.

Celem pracy było porównanie toksyczności i przystawalności nikielu u roślin jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.) pobranego z formy nieorganicznej i z kompleksów organicznych.

---

<sup>1</sup> Badania wykonano w ramach grantu KBN nr 5 PO6H 05419.

## Materiał i metody

Doświadczenie przeprowadzono w specjalnie przygotowanych do hodowli roślin plastikowych wazonach o pojemności 5,0 kg gleby. Glebę do napełniania wazonów pobrano z pola ornego z powierzchniowej warstwy, tj. z głębokości 0–20 cm. Zastosowana w badaniach gleba była glebą kwaśną (pH w  $H_2O = 4,7$ ; pH w 1 mol  $KCl \cdot dm^{-3} = 4,5$ ), lekką, o składzie granulometrycznym piasku słabo gliniastego, o zawartości części spławialnych 6%, a substancji organicznej 6,8  $mg \cdot kg^{-1}$ . Całkowita zawartość Ni w zastosowanej w doświadczeniu glebie wynosiła 7,2  $mg \cdot kg^{-1}$ , a zawartość form rozpuszczalnych w 1 mol  $HCl \cdot dm^{-3} = 3,5 \text{ mg} \cdot kg^{-1}$ . Przed wysiewem ziarniaków do gleby wprowadzono nikiel w formie  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$  oraz w formach kompleksów organicznych, tj. kompleksu z kwasem glutaminowym (Ni(II)-Glu), z kwasem cytrynowym (Ni(II)-cytrynian) i z kwasem etylenodiaminoceteroctowym (Ni(II)-EDTA). Odczyn gleby przez cały okres trwania doświadczenia utrzymywano na poziomie pH 4,5, a pojemność wodną na poziomie 60% połowej pojemności wodnej. Do każdego wazonu wysiewano po 50 ziarniaków, a każdy wariant doświadczenia przeprowadzono w 4 równoległych powtórzeniach. Nikiel we wszystkich formach dodano w koncentracjach odpowiadających 0 (10  $mg \text{ Ni} \cdot kg^{-1}$  gleby), I (30  $mg \text{ Ni} \cdot kg^{-1}$  gleby), II (50  $mg \text{ Ni} \cdot kg^{-1}$  gleby), III (100  $mg \text{ Ni} \cdot kg^{-1}$  gleby) i IV-temu (400  $mg \text{ Ni} \cdot kg^{-1}$  gleby) stopniowi zanieczyszczenia gleby lekkiej tym metalem [KARACZUN, INDEKA 1999]. Po zbiorach roślin, które przeprowadzono w późnej fazie krzewienia, oznaczono liczbę roślin w jednym wazonie oraz wysokość plonu i koncentrację niklu. Należy zaznaczyć, że analizowano tylko rośliny rosnące na glebie zanieczyszczonej niklem w koncentracji odpowiadającej zerowemu, pierwszemu i drugiemu stopniowi zanieczyszczenia gleby tym metalem, gdyż w warunkach trzeciego i czwartego stopnia zanieczyszczenia wschody roślin były opóźnione, silnie zredukowane, a rośliny po krótszym (tj. w fazie wschodów – w warunkach IV stopnia zanieczyszczenia) lub nieco dłuższym (tj. w fazie krzewienia – w warunkach III stopnia zanieczyszczenia) okresie wegetacji obumierały. Koncentrację niklu w całych roślinach oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) po uprzedniej mineralizacji suchej masy w mieszaninie kwasów  $HClO_4 : HNO_3 (1 : 3)$ , zgodnie z procedurą opisaną przez OSTROWSKĄ i in. [1991]. Na podstawie suchej masy roślin obliczono indeks tolerancji Ni według formuły BERRY'EGO i WALLCE'A [1981], a na podstawie koncentracji niklu w roślinach i w glebie obliczono indeks translokacji, określane także jako współczynnik przemieszczania [SPIAK 1996].

## Wyniki i dyskusja

Nikiel we wszystkich czterech formach chemicznych powodował redukcję plonu roślin badanej odmiany jęczmienia jarego, przy czym stopień tej redukcji zależał zarówno od koncentracji niklu w glebie, jak i formy chemicznej w jakiej został do gleby dodany. Wzrost dawki niklu w glebie zarówno w formie nieorganicznej, jak i w formie zastosowanych w badaniach kompleksów organicznych powodował wzrost jego fitotoksyczności, czego przejawem była wzrastająca redukcja plonu roślin w stosunku do plonu roślin kontrolnych (tab. 1, rys. 1). Fitotoksyczność wszystkich trzech kompleksów niklu była mniejsza niż formy nieorganicznej (siarczanowej), aczkolwiek fitotoksyczność badanych kompleksów niklu by-

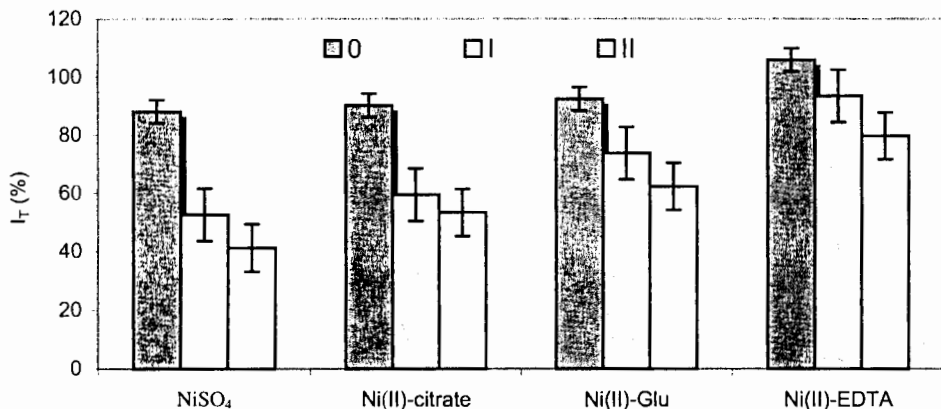
Tabela 1; Table 1

Plony roślin jęczmienia jarego (g s.m.wazon<sup>-1</sup>) uprawianych na glebie lekkiej zanieczyszczonej nikiem w formie nieorganicznej i kompleksów organicznych

Yields of dry matter of barley plants (in grams per pot) grown in light soil polluted with inorganic Ni and organic Ni(II) complexes

Stopień zanieczyszczenia gleby nikiem; Degree of soil pollution with Ni	Forma niklu; Nickel form			
	NiSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	Ni(II)-cytrynian Ni(II)-citrate	Ni(II)-Glu	Ni(II)-EDTA
Kontrola; Control	10,185 ± 1,26			
0	8,98 ± 1,37	9,20 ± 1,44	9,42 ± 1,06	10,78 ± 1,23
I; 1st	5,36 ± 1,05	6,05 ± 1,15	7,51 ± 1,11	9,18 ± 1,09
II; 2nd	4,20 ± 0,78	5,40 ± 0,57	6,33 ± 0,64	8,11 ± 1,17

Każdy wynik prezentuje średnią z czterech pomiarów; ± odchylenie standardowe; Each result presents the mean of four determinations ± SD (standard deviation)



I<sub>T</sub> – indeks tolerancji; tolerance index

0, I, II – stopnie zanieczyszczenia gleby nikiem; 0-2nd, the degrees of soil pollution with Ni

Rys. 1. Wpływ formy chemicznej niklu na jego tolerancję u roślin jęczmienia jarego odmiany Poldek

Fig. 1. The influence of chemical form of nickel on its tolerance in barley plants cv. Poldek

ła zróżnicowana i zależna od natury chemicznej ligandu (tab. 1, rys. 1). Spośród form kompleksowych niklu najmniej toksyczna, a więc w największym stopniu tolerowana była forma Ni(II)-EDTA, a najbardziej toksyczny był kompleks niklu z kwasem cytrynowym, tj. Ni(II)-cytrynian (tab. 1, rys. 1). Niezależnie od zastosowanej w badaniach formy chemicznej niklu wraz ze wzrostem jego koncentracji w glebie wzrastała także jego zawartość w roślinach (tab. 2, rys. 2). Niemniej jednak w przeprowadzonych badaniach zanotowano zależność między stopniem fitotoksyczności zastosowanych w badaniach form chemicznych niklu a jego translokacją z gleby do rośliny oraz poziomem fitoakumulacji (tab. 2, rys. 2). Rośliny jęczmienia najwięcej niklu pobrały z formy nieorganicznej (tj. z siarczanu niklu), a najmniej z kompleksu Ni(II)-EDTA (tab. 2, rys. 2). Więcej niklu rośliny pobrały z

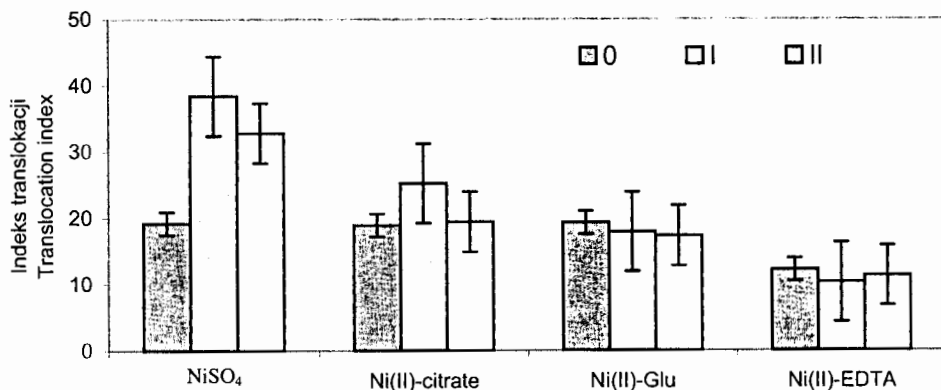
formy Ni(II)-cytrynian niż z formy Ni(II)-Glu, przy czym z obu tych form pobrano mniej niż z formy nieorganicznej i więcej niż z Ni(II)-EDTA (tab. 2, rys. 2). Należy podkreślić, że poziom fitoakumulacji Ni pobranego przez rośliny ze wszystkich czterech form chemicznych był bardzo duży, nawet z gleby wzbogaconej w ten metal tylko do poziomu odpowiadającego naturalnej jego zawartości, tj.

Tabela 2; Table 3

Zawartość nikiel ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.) w roślinach jęczmienia jarego uprawianych na glebie lekkiej zanieczyszczonej nikiem w formie nieorganicznej i kompleksów organicznych  
The content of nickel ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DM) in barley plants grown in light soil polluted with inorganic Ni and organic Ni(II) complexes

Stopień zanieczyszczenia gleby nikiem; Degree of soil pollution with Ni	Forma nikiel; Nickel form			
	$\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ni(II)-cytrynian Ni(II)-citrate	Ni(II)-Glu	Ni(II)-EDTA
Kontrola; Control	24,55			
0	330,20	324,40	333,5	210,95
I; 1st	1427,39	938,25	665,00	383,64
II; 2nd	1873,90	1110,75	990,00	650,00

Każdy wynik prezentuje średnią z trzech równoległych pomiarów; Each result presents the mean of three determinations



0, I, II – stopnie zanieczyszczenia gleby nikiem; 0, 1st and 2nd, degrees of soil pollution with Ni

Rys. 2. Wpływ formy chemicznej nikiel na jego translokację z gleby lekkiej do roślin jęczmienia jarego odmiany Poldek

Fig. 2. The influence of chemical form of nickel on its translocation from light soil to barley plants cv. Poldek

odpowiadającej zerowemu stopniowi zanieczyszczenia gleby tym metalem (tab. 2, rys. 2). Można sugerować, że ta duża przyswajalność Ni przede wszystkim wynikała z właściwości gleby, tj. z jej składu granulometrycznego, a szczególnie z niewielkiej zawartości części spławialnych (6%) oraz kwaśnego odczynu (pH 4,5). Według badań SPIAK [1993, 1995] biodostępność, a więc i fitoprzyswajalność nikiel zależy od właściwości gleby, w tym głównie od jej odczynu, pojemności sorpcyj-

nej, zawartości substancji organicznej i części spławialnych. Według badań tej autorki fitoprzyswajalność niklu z gleby lekkiej kwaśnej była wielokrotnie wyższa niż z gleby o wyższym pH czy o większej zawartości części spławialnych [SPIAK 1993, 1995]. Przeprowadzone badania potwierdziły także wyniki badań ESKEW i in. [1984], ALBASEL i COTTENIE [1985] oraz MOLAS [1997] dotyczących znacznej redukcji fitoprzyswajalności i fitotoksyczności niklu z jego formy skompleksowanej kwasem etylenodiaminoczeroctowym oraz kwasem glutaminowym. Należy zaznaczyć, że kompleks Ni(II)-Glu w warunkach hodowli *in vitro*, odwrotnie niż w warunkach przeprowadzonego doświadczenia, był nieco bardziej toksyczny w stosunku do roślin kapusty (szczególnie na ultrastrukturalnym poziomie ich organizacji) niż forma nieorganiczna (siarczanowa) tego pierwiastka [MOLAS 1997]. W badaniach KRÄMER i in. [1996] zanotowano odwrotną zależność, tj. fitoprzyswajalność niklu pobranego z formy skompleksowanej histydyną była większa, natomiast fitotoksyczność mniejsza niż z formy nieorganicznej tego metalu.

### Wnioski

1. W miarę zwiększania dawki niklu w kwaśnej (pH 4,5) glebie lekkiej we wszystkich zastosowanych w doświadczeniu formach chemicznych, tj. w formie nieorganicznej (siarczanowej) oraz w formach skompleksowanych kwasem cytrynowym (Ni(II)-cytrynian), kwasem glutaminowym (Ni(II)-Glu) i kwasem etylenodiaminoczeroctowym (Ni(II)-EDTA) zmniejszał się plon roślin jęczmienia jarego odmiany Poldek, a wzrastała koncentracja tego pierwiastka w roślinach.
2. Forma chemiczna niklu wpływała na fitoprzyswajalność tego pierwiastka z kwaśnej gleby lekkiej, jak i jego toksyczność w stosunku do roślin badanej odmiany jęczmienia jarego, przy czym toksyczność niklu wyraźnie zależała od poziomu jego fitoakumulacji.
3. Fitotoksyczne oddziaływanie badanych form niklu oraz ich łatwość pobierania przez rośliny układało się według malejącego szeregu:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} > \text{Ni(II)-cytrynian} > \text{Ni(II)-Glu} \gg \text{Ni(II)-EDTA}$ .

### Literatura

- ADRIANO D.C. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag, New York: 533 ss.
- ALBASEL N., COTTENIE A. 1985. *Heavy metals from contaminated soils as affected by peat, lime, and chelates*. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 386–390.
- BERRY W.L., WALLACE A. 1981. *Toxicity: the concept and relationship to the dose-response curve*. J. Plant Nutr. 3: 13–19.
- ESKEW D.L., WELCH R.M., NORWELL W.A. 1984. *Nickel in higher plants. Further evidence for an essential role*. Plant Physiol. 76: 691–693.
- HAY W. 1987. *Bio-inorganic chemistry*. Ellis Horwood Ltd., England: 257 ss.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa: 398 ss.

KARACZUN Z.M., INDEKA L.G. 1999. *Ochrona środowiska*. Wyd. ARIES, Warszawa: 194–195.

KRÄMER U., COTTER-HOWELLS J.D., CHARNOCK J.M., BAKER A.J.M., SMITH J.A. 1996. *Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel*. *Nature* 379: 635–638.

MOLAS J. 1997. *Zakres tolerancji oraz granice i symptomy toksyczności jonowej i chelatowej formy niklu u roślin kapusty (Brassica oleracea L.)*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 448b: 203–209.

OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. Katalog IOŚ, Warszawa: 334 ss.

SPIAK Z. 1993. *Określenie granicy toksyczności niklu dla pszenicy jarej*, w: *Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne*. *Zesz. Nauk. PAN* 5: 153–158.

SPIAK Z. 1995. *Wpływ wzrastających dawek niklu na zawartość form przyswajalnych tego pierwiastka w glebie*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 418: 513–517.

SPIAK Z. 1996. *Aktualny stan badań nad zagadnieniem nadmiaru metali ciężkich w glebach i roślinach*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 434: 769–775.

SPIAK Z. 1997. *Wpływ formy chemicznej niklu na pobieranie tego pierwiastka przez rośliny*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 448a: 311–316.

**Słowa kluczowe:** bioakumulacja niklu, *Hordeum vulgare* L., kompleksy niklu, nikiel, toksyczność niklu, tolerancja niklu

### Streszczenie

W doświadczeniach wazonowych porównano toksyczność oraz przyswajalność niklu z formy nieorganicznej (siarczanowej) i trzech kompleksów organicznych (Ni(II)-cytrynian, Ni(II)-Glu i Ni(II)-EDTA) przez rośliny jęczmienia jarego odmiany Poldek. Nikiel w tych formach wprowadzono do gleby kwaśnej (pH 4,5), o składzie granulometrycznym piasku słabo gliniastego lekkiego w koncentracjach odpowiadających 0, I, II, III i IV-temu stopniowi zanieczyszczenia gleby lekkiej tym metalem. Według stopnia fitotoksyczności i fitoprzyswajalności Ni badane formy tego metalu można uszeregować następująco:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} > \text{Ni(II)-cytrynian} > \text{Ni(II)-Glu} >> \text{Ni(II)-EDTA}$ .

### COMPARISON OF TOXICITY AND AVAILABILITY OF NICKEL IN BARLEY PLANTS SUPPLIED FROM INORGANIC FORM AND ORGANIC Ni(II) COMPLEXES

Jolanta Molas, Bożena Niemczuk, Kazimierz Dziuba  
Department of Plant Biology, Institute of Agricultural Sciences,  
Agricultural University, Lublin

**Key words:** *Hordeum vulgare* L., nickel, Ni complexes, Ni bioaccumulation, Ni tolerance, Ni toxicity

### Summary

The toxicity and availability of nickel in barley plants cv. Poldek in relation to its chemical form in soil were investigated in a pot experiment. Nickel in light sand soil (pH 4.5) was added as  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  and three organic complexes, i.e. as Ni(II)-citrate, Ni(II)-Glu and Ni(II)-EDTA in concentrations corresponding to 0, 1st, 2nd, 3rd and 4th degree of light soil pollution with this metal. With respect to the Ni toxicity and Ni availability of the Ni forms the following order:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} > \text{Ni(II)-citrate} > \text{Ni(II)-Glu} \gg \text{Ni(II)-EDTA}$  can be established.

Dr Jolanta Molas  
Zakład Biologii Roślin  
Instytut Nauk Rolniczych  
ul. Szczepińska 102  
22-400 ZAMOŚĆ  
e-mail: [jmolas@inr.edu.pl](mailto:jmolas@inr.edu.pl)