

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ УНАЛЬСКОЙ КОТЛОВИНЫ (РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ ОСЕТИЯ-АЛАНИЯ) МЕТОДАМИ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ

© 2020 г. В. В. Ермаков^а, С. Ф. Тютиков^{а, *}, В. Н. Данилова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tyutikov-sergey@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 31.05.2019 г.

Дан анализ особенностей накопления токсичных и жизненно важных химических элементов в звеньях пищевой цепи в условиях полиметаллической биогеохимической провинции в связи с накоплением фитохелатинов и металлотионеинов в листьях березы пушистой (*Betula pubescens*). Определены градиенты концентраций металлов в почвах по мере удаления от зеркала Унальского хвостохранилища и их влияние на уровни элементов в растениях. Установлены величины коррелятивных связей между концентрациями токсичных элементов в пульпе и листьях березы пушистой. Определение концентраций тяжелых металлов в листьях производилось отдельно: для нативного образца и водного смыва. Выявлена высокая коррелятивная связь между растворимой частью суммы металлов и содержанием суммарного металлотионеина и глутатиона. Выдвинуто предположение о более тесной связи биохимической системы глутатиона с аккумулярованием металлов растениями, по сравнению с системой металлотионеинов. Оценена возможность использования метода биоиндикации экологического состояния среды посредством определения величины флуктуирующей асимметрии листовой пластины. Оценка данного биоиндикационного параметра производилась дискретно по сторонам света. Показано, что высокая концентрация суммы металлов в почвах и листьях березы сопровождается увеличением значения флуктуирующей асимметрии листьев и уровней серосодержащих биологически активных веществ. Отмечается несовершенство данного метода биоиндикации, сложности его практического применения и необходимость дополнительных исследований.

Ключевые слова: биогеохимическая индикация, глутатион, металлы, металлотионеины, фитохелатины, флуктуирующая асимметрия, экологическая оценка

DOI: 10.31857/S0016752520030048

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой любой индикации является адекватный выбор индикатора и объекта индикации. *Биогеохимическая индикация* (БГХИ) не является исключением (Тютиков, 2018). Помимо теоретической разработки ее основ существенным является оценка чувствительности и достоверности индикаторов, определение целесообразности применения биоиндикации для тех, или иных целей, а также разработка конкретных методов и математического аппарата к ним (Тютиков, 2017; 2018а).

Сущность современных физических и химических методов экологического мониторинга сводится к сравнению уровней загрязнения компонентов оцениваемых природно-территориальных комплексов с установленными предельно-допустимыми значениями (Ермаков et al., 2017). Сле-

дует признать, что современная система нормативов не способна обеспечить экологическую безопасность, то есть защитить окружающую среду от негативных воздействий природного и антропогенного генезиса. Существенными недостатками системы предельно-допустимых концентраций являются невозможность оценки вторичных эффектов и вообще пролонгированного действия загрязнений на биоту; отсутствие учета ослабляющего или, наоборот, усугубляющего действия природных факторов; а также полное выпадение из рассмотрения антагонистических и синэргических связей поллютантов (Синдирева, 2012; Янин, 2018). Кроме того, даже при высокой информативности при выделении загрязненных территорий это оборачивается значительной трудоемкостью и дороговизной проведения работ. В этой связи использование БГХИ предпочти-

тельнее, так как позволяет отслеживать непосредственные реакции живых организмов разных таксонометрических групп на те, или иные воздействия.

На современном этапе развития в БГХИ вовлечены микроорганизмы, водоросли (хлорелла, почвенные водоросли, бурые, диатомовые), насекомые (пихтовая тля, личинки комаров, жужелицы, дафнии), мхи, лишайники, макрофиты и травянистые растения, деревья (береза повислая, лиственница, ель европейская, липа, сосна обыкновенная), рыбы, моллюски, ракообразные, наземные пойкилотермные животные, птицы, олигохеты, дождевые черви и многие другие организмы (Ермаков и др., 2018а; Патент, 2018). Значительный интерес представляет привлечение для этих целей продукции пчеловодства (Golubkina et al., 2016). В данном случае существенной особенностью является то, что содержание ряда микроэлементов в организме самих пчел значительно более адекватно отражает геохимическую обстановку, чем содержание в пчелопродуктах (меде, перге и прополисе). Особенно тесная связь химического элементного состава организма пчел с геохимической средой наблюдается у летней и осенней генерации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В общем арсенале способов биоиндикации и экологического мониторинга уместно выделить методологию, развиваемую в лаборатории биогеохимии окружающей среды с 50–60 гг. прошлого столетия на базе данных по геохимической экологии организмов. Она направлена на оценку особенностей миграции химических элементов в *биогеохимических* (БГХ) пищевых цепях, отражая как реакции организмов, так и изменения в среде обитания. БГХИ подразделяется: по цели анализа и экологической оценки состояния таксонов биосферы, по химическим элементам или их соединениям, по объектам-индикаторам (биомаркерам) – растения, животные, лишайники, грибы, органы и ткани, молекулы-биомаркеры (например, металлотioneины, ферменты, гормоны). Эта методология успешно применяется для выявления участков аккумуляции микроэлементов в БГХ провинциях по их содержанию в определенных видах мхов и водорослей, а также по элементному химическому составу волосяного покрова (Ермаков и др., 2018, 2018а; Ермаков et al., 2017). Ряд технологий биоиндикации и экомониторинга запатентован. Подробно достоинства и недостатки разных методов БГХИ рассмотрены в одной из наших предыдущих работ (Тютиков, 2017). Широкое применение в качестве биоиндикаторов, как в нашей стране, так и за рубежом получили дикие животные (Тютиков, 2016; 2018). С их

помощью оценивают статус жизненно важных микроэлементов в среде обитания, а также загрязнение естественных и антропогенных биотопов токсичными химическими элементами и стойкими органическими загрязнителями (Brunn et al., 1991; Тютиков, 2017; 2018а).

В настоящее время с развитием нового направления геохимической науки – геохимии человека (Барановская и др., 2015) – проводятся попытки раскрытия взаимосвязей химического состава органов и тканей жителей отдельных регионов с геохимическими условиями их проживания. Однако для решения этой проблемы необходимо помимо накопления фактического материала по химическому элементному составу органов человека провести научно обоснованную классификацию элементов, выявить особенности их распределения в различных средах, включая функциональные системы организма. Особый интерес представляет выявление закономерностей распределения редкоземельных и радиоактивных элементов, а также создание биогеохимической модели, учитывающей как нормальные, так и патологические состояния. Решение этих задач в будущем позволит вплотную приблизиться к возможности использования человека как биологического вида в БГХИ.

Для оценки экологического состояния биогеоценозов используют различные параметры и критерии: система концентрационных коэффициентов перехода химических элементов в бинарных и более сложных системах, отношение изотопов углерода, азота, кислорода и серы, суммарный показатель загрязнения, предельно-допустимая концентрация, максимально-допустимый уровень, степень антропогенной нагрузки, популяционные и морфологические характеристики. При диагностике микроэлементозов животных и человека, выявлении БГХ провинций или экологически неблагоприятных территорий специалисты все чаще обращаются к интегрированным системным способам исследований. Это изучение специфических патологий, морфологические тесты, включая действие токсикантов на формирование корневой системы растений, цито-генетическая оценка. При этом решающую роль приобретает природный эксперимент, например, изучение антропогенной нагрузки на почвы, растительные сообщества. И в этой связи роль комплексного изучения действия геохимических и других факторов в условиях БГХ провинций и “фоновых” территорий постоянно возрастает (Тютиков, 2018; Ермаков et al., 2017).

Следует также остановиться на использовании морфометрических параметров организмов. Один из них – *флуктуирующая асимметрия* (ФА), ис-

пользуемая при анализе растений, земноводных, рыб и грызунов. Несмотря на определенные достоинства метода, он требует определенной доработки в связи со сложностью биологического признака, недостаточной степенью его изученности у разных организмов и зависимостью от множества факторов и условий среды обитания (Луцкан, 2016; Опекунова, 2016).

Наиболее значимым следует признать разработку и дальнейшее совершенствование БГХ критериев (Рыбальский и др., 1992) оценки экологического состояния таксонов биосферы различного уровня, что особо актуально в условиях полиметаллических провинций и аномалий, каковой и является Унальская котловина с находящимся в ее центре хвостохранилищем отходов Садонского *горно-обогатительного комбината* (ГОК).

Районы разработки рудных месторождений характеризуются наличием природно-техногенных геохимических аномалий с широким спектром химических элементов. Техногенные аномалии являются результатом воздействия горнорудной промышленности на окружающие ландшафты. Часто они идентичны по составу химических элементов рудогенным (природным), поскольку их источником является один и тот же рудный материал (Ермаков и др., 2018).

Комплексное изучение природно-техногенных аномалий и потенциальных БГХ провинций представляет собой сложную методическую проблему, так как с одной стороны необходимо оценить химический элементный состав пищевых цепей, а с другой – выявить специфические биологические реакции организмов, принадлежащих к разным уровням пищевой пирамиды и систематическим группам. Но наиболее сложными являются БГХ исследования в горных таксонах биосферы. Поэтому направлением настоящего исследования являлась сравнительная оценка дифференциации химического состава организмов в условиях природно-техногенного загрязнения Садонского рудного пояса в пределах бассейна р. Ардон.

Учитывая центральное место БГХ циклов в экосистеме, объединяющих все ее блоки в единое целое в результате биогенной миграции химических элементов и трансформации энергии, БГХ подход к оценке экологического состояния территорий может оказаться весьма полезным для выявления зон риска, экологического бедствия и кризиса. В основу критериев положена экологическая концепция зависимости жизнедеятельности организмов от концентраций, соотношений и форм миграции химических элементов в среде, основанная на комплексном учете данных по химическому составу организмов и почв, критиче-

ских концентраций микроэлементов, токсикологических и гигиенических параметров, патологических реакций организмов как на избыток, так и на недостаток биологически активных химических элементов и их соединений. В соответствии с законом резистентности концентрационные факторы среды соотнесены с экологическим состоянием территорий (Ермаков, 2015). В отличие от существующих решений по оценке экологического состояния горно-рудных территорий, проведенное исследование направлено на разработку комплексной интегрированной технологии оценки природно-техногенных комплексов. Следует заметить, что проблемы БГХИ состояния таксонов биосферы недостаточно разработаны. В настоящем исследовании авторы попытались показать сложность и многогранность экологического изучения БГХ провинций как полигонов оценки границ благополучия и риска. Цель исследования – проведение мониторинга Унальской котловины разными методами БГХИ и их сравнение.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- проведение геоботанических и биоиндикационных исследований (влияние загрязнения тяжелыми металлами среды на степень флуктуирующей асимметрии растений);
- определение элементного состава проб растений и оценка уровней накопления металлов;
- определение металлотioneинов и других хелатинов;
- определение пигментов;
- определение индикаторных видов и возможных биологических реакций растений на геохимические факторы среды;
- оценка достоинств и недостатков различных методов БГХИ для целей комплексной экологической оценки горно-рудных территорий.

МЕТОДИКА

Исследования по с геохимической экологии растений, обитающих в районах с различной степенью антропогенного воздействия, выполнены в 2016–2018 гг. Работы проводились по традиционной БГХ схеме, включающей комплексное исследование и отбор проб почв и растений на стационарных точках. Вместе с тем, учитывая особенности техногенного загрязнения тяжелыми металлами (Pb, Cd, Cu, Zn) территории Унальской котловины и перенос тяжелых металлов в процессе дефляции пульпы, особое внимание было уделено экологической оценке горно-луговых экосистем.

В 2018 г. исследования были сконцентрированы на 7 площадках с различной степенью загряз-

Таблица 1. Содержание металлов, суммы металлов (ΣMe) в почвах и листьях, суммы фитохелатинов ($\Sigma ФХ$) и металлотионеинов (МТ) в листьях березы белой (в мг/кг сухого вещества)

Точка	Почвы							Листья березы								
	Cu	Pb	Cd	Zn	As	Se	ΣMe	Cu	Pb	Cd	Zn	As	Se	ΣMe	$\Sigma ФХ$	МТ
1	46.8	44.6	1.1	285	12.5	0.46	387	5.7	4.1	0.3	107	1.4	0.42	118	198.0	12.6
2	186	280	3.2	588	15.8	0.22	1057	12.9	24.3	11.9	1776	3.2	0.57	1825	164.8	25.5
3	891	589	91.0	4156	18.8	4.60	5727	9.5	33.7	6.1	600	1.8	1.55	649	188.3	21.1
4	127	259	7.0	1002	12.5	0.39	1395	8.9	31.8	0.9	403	3.9	2.56	445	228.7	17.4
6	52	173	8.9	444	16.7	0.09	878	12.5	19.8	0.9	305	1.7	0.26	339	147.6	14.8
7	73	234	2.6	296	12.8	0.05	606	9.0	16.5	7.3	345	1.3	0.29	370	107.3	15.0
8	7.0	13.0	0.2	60	10.1	0.23	80	6.9	4.5	0.5	144	1.1	0.15	156	73.1	19.9
9	14.6	10.5	0.4	23	5.0	0.36	49	6.5	2.9	0.3	157	0.3	0.20	167	78.0	9.1

нения металлами. Это точки 2 и 3 в пределах Унальского хвостохранилища и участки 1, 4 и 6 и 7, удаленные на различном расстоянии от источника загрязнения металлами. Фоновые участки 8 и 9 (вне ареала загрязнения) располагались в пределах Зарамагской котловины (верховья р. Ардон) и выше с. Бурон. Они представляют собой мезофитные разнотравные луга, расположенные практически на одной высоте над уровнем моря (930–990 м) (рис. 16).

Выбор экспериментальных площадок (точек) определялся наличием березы пушистой (*Betula pubescens*) и расположением относительно Унальского хвостохранилища. Следует заметить, что деревья рода *Betula* в горных районах Северной Осетии встречаются редко. Тем не менее, было выбрано 8 деревьев разного возраста от 10 до 12 лет. На каждой точке учитывали флористический состав (виды растений и их число на площадке 100 м²) и биомассу укоса с 1 м². Для каждой точки отмечали широту и долготу, а также высоту над уровнем моря. Определяли видовое обилие растений (число видов с площадки 100 м², величину биомассы (в кг на 1 м²), проективное покрытие, наличие хлороза и некроза листьев. Практически видовое биоразнообразие касалось α - (число видов на местообитании) и β -разнообразия (различия видов на местообитаниях). С каждого дерева отбирали по 80 листьев березы с 4-х сторон (север, юг, запад, восток) на высоте 1.8–2 м с максимального количества доступных веток, с укороченных побегов. После отбора листьев в этот же день проводили измерения – определение 5 метрических параметров, среднее относительное различие на признак и степень ФА, согласно об-

щепринятой методике (Луцкан, 2016; Трубянов, Готов, 2010).

Листья березы экстрагировали этанолом и метанолом для определения биологически активных серосодержащих SH- и SS-соединений (металлотионеины, глутатион, цистеин) и пигментов (хлорофилл “а”, хлорофилл “b”, каротин). Кроме того, листья экстрагировали дистиллированной водой в течение 6 ч на холоду. В техногенных горизонтах урбоземов и естественных почв, листьях и укосах растений определяли содержание микроэлементов методом ААС в пламенном варианте и в графитовой кювете на аттестованных приборах ООО “КОРТЭК”. В листьях некоторых видов растений определяли серосодержащие фитохелатины (ФХ), металлотионеины (МТ) и пигменты растений по ранее разработанной нами методике (Данилова и др., 2014).

В 2018 г. отобрано 8 проб почв, 8 укосов растений, 32 пробы листьев березы, проведено 640 измерений параметров листьев. Проведено определение серосодержащих соединений и пигментов (хлорофилл “а”, хлорофилл “b”, каротиноиды) в пробах листьев березы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ почв показал высокое содержание металлов в почвах вокруг Унальского хвостохранилища (табл. 1), что отмечалось нами и ранее (Ермаков и др., 2018; Тютиков, 2017). В результате опробования почв в районе Унальского хвостохранилища удалось получить градиент концентраций металлов и их суммы на обследованных участках: 3 > 4 > 2 > 6 > 7 > 1 > 8 > 9, что послужило основой для проведения исследований по геохи-

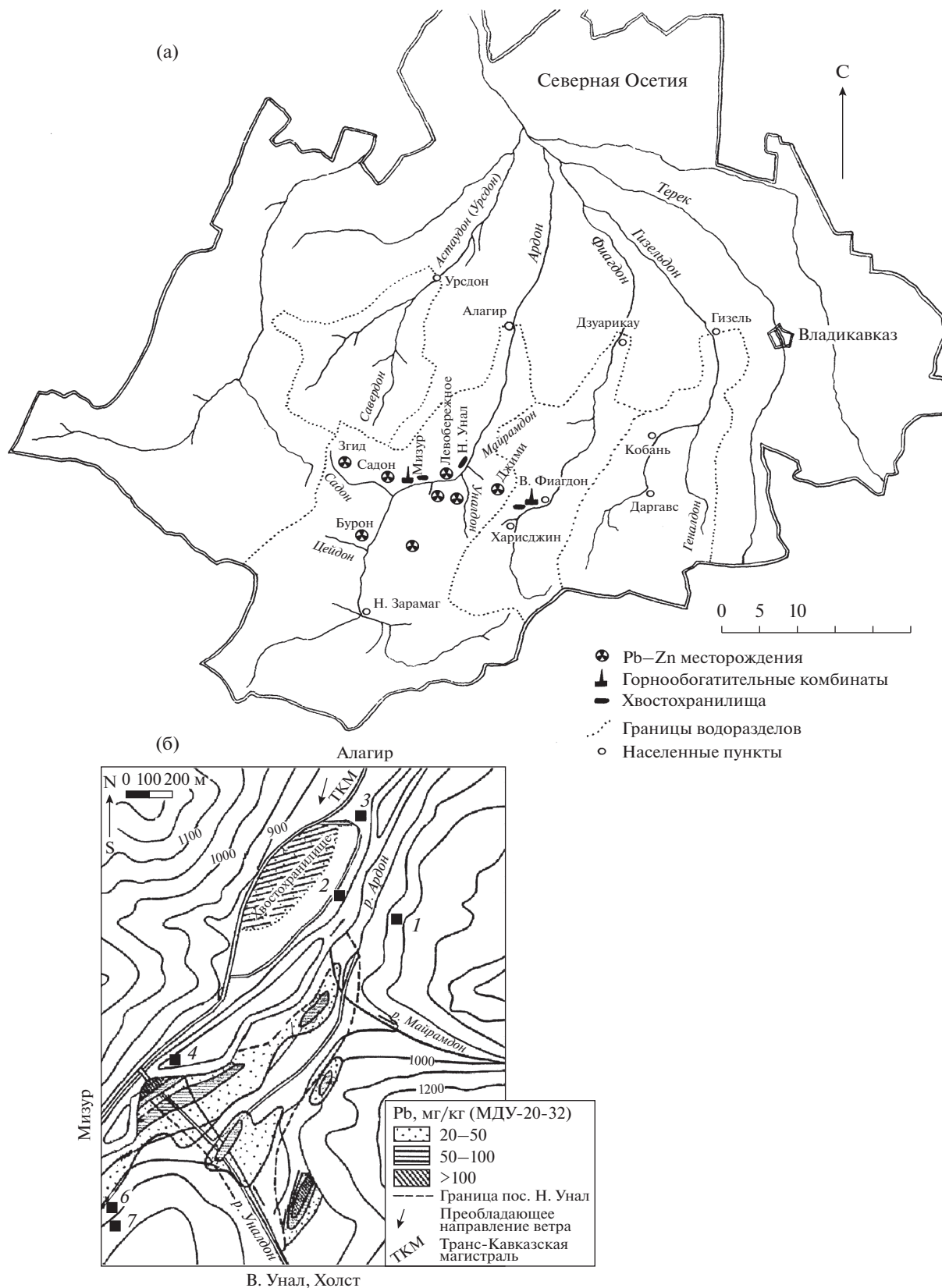


Рис. 1. Точки отбора проб и вид Унальского хвостохранилища. На переднем плане – р. Ардон. На левом берегу р. Ардон у основания горы расположено хвостохранилище пульпы Мизурского горно-обогатительного комбината. (а) – карта-схема горно-добывающей промышленности района работ (мелкий план); (б) – карта-схема окрестностей Унальского хвостохранилища с точками пробоотбора (крупный план).

Таблица 2. Сравнительное общее и водорастворимое содержание металлов в листьях березы пушистой *Betula pubescens* (в мг/кг)

Точка	Свинец			Кадмий			Медь			Цинк			ΣMe	ΣMe-экст	% экстр. от общ. содержания
	всего	экст	%	всего	экст	%	всего	экст	%	всего	экст	%			
1	4.1	0.30	4.4	0.8	0.28	17.5	5.7	0.64	5.6	107	34.0	15.9	118	35.0	29.7
2	24.3	4.13	6.8	11.9	1.28	4.3	12.9	2.30	3.3	1776	385	8.7	1825	393.0	21.5
3	33.7	2.34	6.9	6.1	0.82	13.7	9.5	0.64	6.7	600	178.2	13.0	649	182.0	28.0
4	31.8	3.21	5.4	0.9	0.12	6.7	8.9	1.15	6.8	403	115.0	15.1	445	119.1	22.6
6	19.8	2.16	5.5	0.9	0.05	3.3	12.5	1.12	4.5	305	51.1	84	339	54.,1	16.0
7	16.5	0.19	1.3	7.3	0.39	3.2	9.0	0.85	5.6	345	150.3	26.0	370	152.2	40.2
8	4.5	0.15	3.3	0.5	0.02	4.0	6.9	0.12	1.4	144	9.1	6.3	156	9.4	6.2
9	2.9	0.12	4.1	0.3	0.01	3.3	6.5	0.15	2.3	157	10.3	6.6	167	10.6	6.5

мической экологии организмов: свинца – от 10.5 до 589 мг/кг, меди – от 7.0 до 891 мг/кг, цинка – от 23 до 4156 мг/кг, кадмия – от 0.2 до 91 мг/кг. Содержание мышьяка изменялось от 5 до 18.8 мг/кг, а селена – от 0.05 до 4.6 мг/кг. При этом сумма металлов в почвах (Cu, Pb, Zn, Cd) изменялась от 49 до 5727 мг/кг.

Градиент концентраций металлов в почвах отражается на их содержании в растениях (табл. 2). Анализ листьев березы показал отражение градиента концентраций металлов и их суммы на обследованных участках с незначительным изменением порядка: $2 > 3 > 4 > 7 > 6 > 1 > 9 > 8$: свинца – от 2.9 до 33.7 мг/кг, меди – от 5.7 до 12.5 мг/кг, цинка – от 107 до 600 мг/кг, кадмия – от 0.3 до 7.3 мг/кг. Концентрации мышьяка варьировали от 0.3 до 3.9 мг/кг, а селена – от 0.15 до 2.56 мг/кг.

Установлена высокая положительная корреляция только между содержанием свинца в почвах и листьях березы ($r = +0.89$). По другим металлам корреляция была низкой ($r = +0.18-0.21$). Высокая положительная корреляция по свинцу, по-видимому, связана с очень высоким содержанием этого металла в пульпе хвостохранилища (от 1137 до 1878 мг/кг). По содержанию металлов листья березы, отобранные вне хвостохранилища (точка 1) приближаются к фоновым участкам (точки 8 и 9). В меньшей степени это характерно для точек 6 и 7, что, по-видимому, связано с влиянием рассеивания пульпы с хвостохранилища. Следует заметить, что дефляция пульпы периодически усиливается как вверх по течению реки, так и вниз (рис. 2), что зависит от региональной розы ветров.

В табл. 1 представлены сравнительные данные по общему содержанию металлов в листьях после

минерализации кислотами и в водных экстрактах. В табл. 2 приняты сокращения: Экст – содержание экстрагируемых водой металлов, ΣMe – сумма металлов в мг/кг, ΣMe-экст – сумма извлекаемых водой металлов, в мг/кг сухого вещества.

Нетрудно заметить, что в условиях загрязнения (в районе Унальского хвостохранилища) (точки 2 и 3), а также в прилегающих участках (точки 1, 4, 6, 7), несмотря на их удаленность от хранилища пульпы (до 1.5–2 км), содержание в водной фракции (после “отмывания” листьев) является высоким. Оно изменяется от 16 до 40.2%. При этом на фоновых участках (точки 8 и 9) содержание суммы металлов составляет 6.2–6.5% от общего содержания. Коэффициент корреляции между общим содержанием суммы металлов в листьях и водорастворимой фракции достигает +0.96. При этом в водных экстрактах преобладает цинк, что, по-видимому, связано с дифференциацией пульпы. Однако это предположение требует специальных исследований.

Флористическое обследование экспериментальных участков показало заметное снижение числа обитающих видов растений на техногенных площадках (точки 2 и 3). Общее количество видов здесь не превышало 30, в то время как на точках 1, 6 и 7 оно достигало 47–56 видов на 100 м². Снижалась также общая биомасса укоса с 1 м².

Данные по ФА листьев березы пушистой *Betula pubescens* представлены в табл. 3 и на рис. 3. Значения этого экологического показателя изменяется значительно в пределах Унальского хвостохранилища. Это характерно не только для деревьев, произрастающих на различных точках, но также и для одного и того же дерева.



Рис. 2. Дефляция пульпы с поверхности Унальского хвостохранилища.

Максимальное значение ФА наблюдается для листьев березы в точке 3, около сливной трубы из хвостохранилища, в 50–60 м от его бетонной стены (0.0539 ± 0.0214). При этом для листьев, отобранных с восточной части, параметр ФА достигает 0.0717 ± 0.0412 . Подобное явление наблюдается и в точке 1 (напротив хвостохранилища), где

содержание металлов в почвах и листьях березы сравнительно низкое. Видимо, это связано с неодинаковой освещенностью растений. И в том, и в другом случае березы затенены. В первом случае это происходит от соседних деревьев, а во втором – от стены здания. Минимальный уровень ФА листьев березы отмечен для фоновых точек (8 и 9),

Таблица 3. Параметры флуктуирующей асимметрии листьев березы пушистой

Точка	Флуктуирующая асимметрия листьев				
	север	юг	запад	восток	итоговая ФА
1	0.0725 ± 0.0450	0.0390 ± 0.0131	0.0482 ± 0.0141	0.0396 ± 0.0135	0.0498 ± 0.0209
2	0.0602 ± 0.0164	0.0514 ± 0.0159	0.0573 ± 0.0179	0.0492 ± 0.0142	0.0547 ± 0.0163
3	0.0499 ± 0.0149	0.0451 ± 0.0148	0.0491 ± 0.0148	0.0717 ± 0.0412	0.0539 ± 0.0214
4	0.0469 ± 0.0122	0.0446 ± 0.0244	0.0491 ± 0.0148	0.0517 ± 0.0144	0.0472 ± 0.0179
6	0.0479 ± 0.0181	0.0531 ± 0.0233	0.0293 ± 0.0140	0.0471 ± 0.0192	0.0423 ± 0.0167
7	0.0468 ± 0.0169	0.0531 ± 0.0223	0.0379 ± 0.0122	0.314 ± 0.0138	0.0446 ± 0.0212
8	0.439 ± 0.060	0.0443 ± 0.0066	0.0451 ± 0.0041	0.0483 ± 0.0032	0.0454 ± 0.0054
9	0.0424 ± 0.0029	0.0424 ± 0.0035	0.0420 ± 0.0031	0.0424 ± 0.0031	0.0423 ± 0.0032

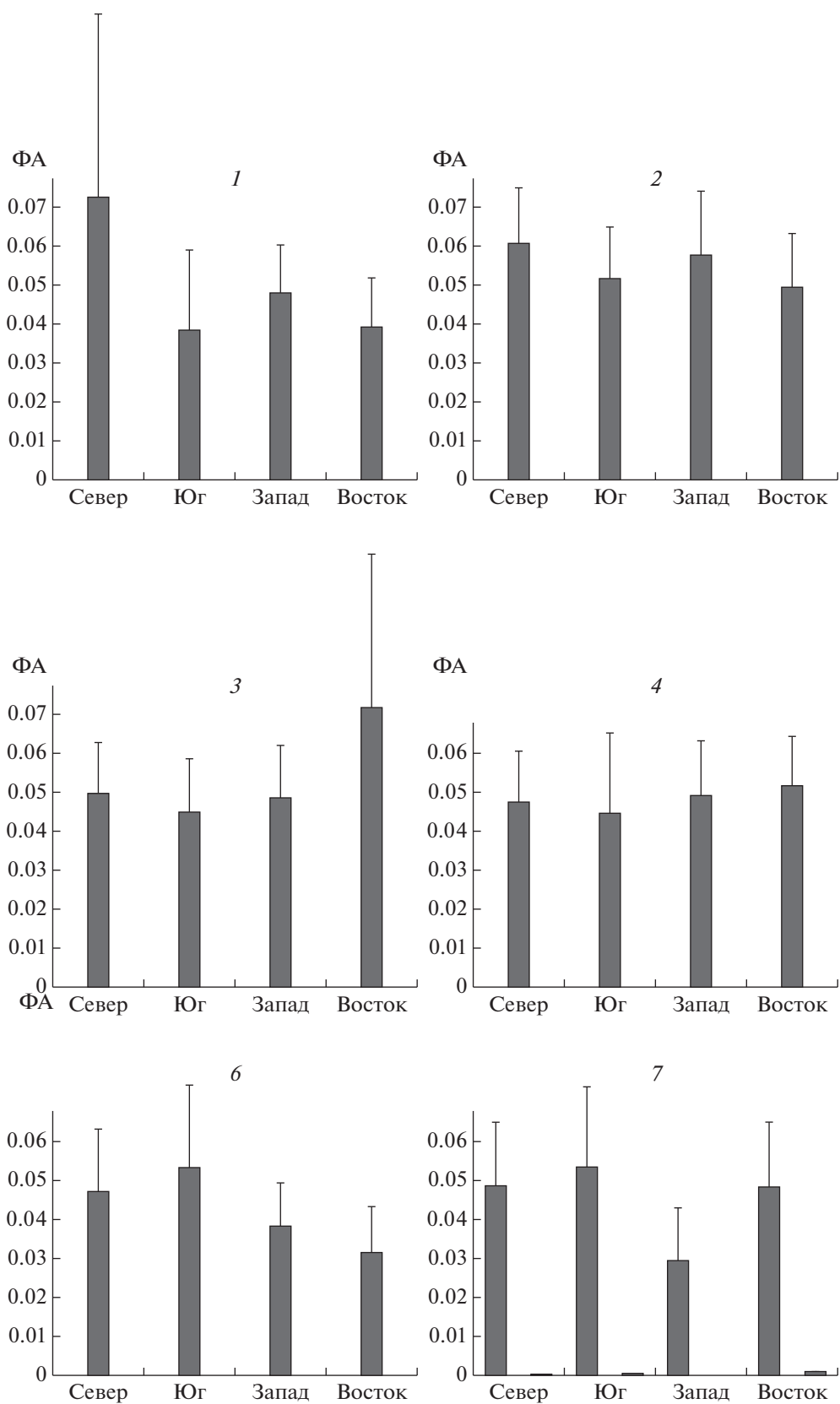


Рис. 3. Изменение параметра ΦA листьев березы пушистой (*Betula pubescens*) на точках 1, 2, 3, 4, 6, 7.

Таблица 4. Соотношение биохимических и концентрационных параметров (в мг/кг) со степенью ФА листьев березы пушистой *Betula pubescens*

Точка	Балл	ФА	ΣМе почва	ΣМе листья	ΣФХ	Gl	MT	Хл "а"	Хл "б"	Кар
1	4	0.0498	387	118	198	18.5	12.6	1.69	0.6	0.59
2	5	0.0547	1057	1825	164.8	56.7	25.5	2.33	0.36	0.64
3	4	0.0539	5727	649	188.3	19.8	21.1	1.25	0.43	0.38
4	3	0.0472	1395	445	228.7	27.4	17.4	2.11	0.83	0.63
6	2	0.0423	878	339	147.6	19.5	14.8	2.03	0.67	0.51
7	3	0.0446	606	370	107.3	25.1	15	1.45	0.57	0.75
8	3	0.0454	80	156	73	14.5	19.9	3.64	0.58	0.64
9	3	0.0423	49	167	78	16.4	9.1	2.8	0.62	0.78
	R		0.579745	0.697842	0.569062	0.593794	0.734413	-0.3557	-0.66158	-0.17109

ΣМе – сумма металлов, ΣФХ – сумма серосодержащих соединений, Gl – глутатион, MT – металлотионеины, Хл – хлорофилл, Кар – каротиноиды, балл – балльная оценка экологического состояния биогеоценоза.

не имеющих контакта с Унальским хвостохранилищем. Полученные данные соответствуют результатам исследований контрольных территорий по литературным данным для березы повислой *Betula pendula* и для березы плосколистной *Betula platyphylla* (Константинов, 2001; Луцкан, 2016).

Для выявления связи между ФА листьев березы, суммой металлов в почвах и листьях, а также уровнями пигментов и хелатинов были определены коэффициенты корреляции (табл. 4). Оказалось, что значения ФА умеренно коррелирует с суммой металлов в почвах и листьях (значение $r = +0.56$ и $+0.69$, соответственно). Такая же связь обнаружена между значением ФА, и содержанием глутатиона и металлотионеинов в экстрактах листьев березы пушистой. Относительно пигментов (хлорофилл "а" и каротиноиды) и ФА корреляции не наблюдалось. Для хлорофилла "б" отмечена отрицательная связь ($\kappa = -0.66$). Это согласуется с данными, полученными нами ранее. Для большинства растений не было выявлено четкой связи между пигментами и концентрацией металлов в растениях (Tuytikov et al., 2018). Следует отметить высокую корреляцию между растворимой частью суммы металлов и содержанием металлотионеинов ($r = +0.776$) и глутатиона ($\kappa = +0.955$). Таким образом, можно предположить, что система глутатиона более тесно связана с аккумулярованием металлов растениями, чем с металлотионеинами.

Представленные данные по сопоставлению ФА листьев березы пушистой с общим и экстрагируемым водой содержанием в них металлов свидетельствуют об определенной связи между

этим параметрами: более высокая концентрация суммы металлов сопровождается увеличением значения ФА, а также серосодержащих биологически активных веществ. Значение ФА листьев зависит от экспозиции дерева и микроклиматических условий обитания: при сильном "затенении" этот параметр резко возрастает. Учитывая различия в балльной оценке существующих методик, целесообразны дополнительные, более развернутые исследования с учетом освещенности объекта, особенностей водного режима, различий в эоловой нагрузке, возрастом деревьев и их видовой принадлежности, физико-географических параметров и более значимым числом исследуемых объектов. Основной проблемой для практического применения данного биоиндикационного метода является распространенность вида.

В этой связи представляется целесообразным постановка специальных исследований для выяснения соотношения коэффициентов ФА для разных видов рода *Betula*, в связи с различными уровнями тяжелых металлов в среде и биологическими реакциями организмов на них. При практическом применении целесообразно для целей БГХИ выбирать отдельно стоящие деревья одного возраста, имеющие примерно равную освещенность со всех сторон. Определенное влияние на результирующую величину ФА оказывают также преобладающие ветра, водный режим и состав почвогрунтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение нового метода количественного определения наногаммовых количеств серосо-

держущих соединений (цистеин, метионин, глутатион, металлотиионы и их производные) посредством ВЭЖХ-НАМ-ОФА спектрофлуориметрии в листьях растений позволило выявить дополнительные биохимические реакции растений в условиях относительно фоновых и загрязненных металлами ландшафтов.

Умеренное загрязнение среды металлами и их соединениями практически не оказывает существенного влияния на синтез пигментов растений в условиях умеренно загрязненной среды металлами. Влияние металлов сказывается на синтезе хлорофилла “а”, хлорофилла “b”, их соотношений, на отношении суммы хлорофиллов к каротину в листьях растений, обитающих в условиях массивного загрязнения металлами (около Унальского хвостохранилища).

Представленные данные о сопоставлении ФА листьев березы пушистой с общим и экстрагируемым водой содержанием в них металлов свидетельствуют об определенной связи между этими параметрами. Более высокая концентрация суммы металлов сопровождается увеличением значения ФА, а также серосодержащих биологически активных веществ.

Значение ФА листьев зависит от экспозиции дерева и микроклиматических условий обитания: при сильном “затенении” этот параметр резко возрастает. Учитывая различия в бальной оценке существующих методик, целесообразны дополнительные более развернутые исследования с учетом освещенности объекта, особенностей водного режима, различий в эоловой нагрузке, возрастом деревьев и их видовой принадлежности, физико-географических параметров и более значимым числом исследуемых объектов.

Поддержано грантом РФФИ № 19-05-00054А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Игнатова Т.Н. (2015) Очерки геохимии человека. Томск: Изд-во ТПУ, 378 с.
- Гарипова Р.Ф. (2011) Биотестирование и экоанализ в мониторинге территорий, подверженных микроэлементному загрязнению. Автореф. ... д. б. н. Оренбург, 40.
- Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. (2014) Применение ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии для определения серосодержащих соединений в биогеохимических объектах. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 15–16 апреля 2014 г. Отв. Ред. Кадик А.А.)*. М.: ГЕОХИ, 30.
- Ермаков В.В. (2015) Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы. *Геохимия* (3), 203–221.
- Ermakov V. (2015) Geochemical ecology and biogeochemical criteria for estimating the ecologic state of biospheric taxons. *Geochem. Int.* 53 (3), 195–212.
- Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Дегтярев А.П., Сафонов В.А., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Гуляева У.А., Кречетова Е.В. (2018) Биогеохимическая дифференциация живого вещества и биоразнообразия в Ардонском полиметаллическом субрегионе биосферы. *Геохимия* (4), 336–350.
- Ermakov V.V., Tyutikov S.F., Degtyarev A.P., Safonov V.A., Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Gulyaeva U.A., Krechetova E.V. (2018) Biogeochemical Differentiation of Living Matter and Biodiversity in the Ardon Polymetallic Subregion of the Biosphere. *Geochem. Int.* 56(4), 318–331.
- Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. (2018а) Биогеохимическая индикация микроэлементозов / Отв. ред. Моисеенко Т.И. М. издание РАН, 386. ISBN 978-5-906906-91-5.
- Константинов Е.Л. (2001) Особенности флуктуирующей асимметрии листовой пластинки березы повислой (*Betula pendula* Roth.) как вида биоиндикатора. Автореф. ... к. б. н. Калуга, 22.
- Луцкан Е.Н. (2016) Флуктуирующая асимметрия березы плосколистной (*Betula platyphylla* Sukacz.) как критерий качества городской среды и территорий, подверженных антропогенному воздействию (на примере Алданского района Республики Саха (Якутия)). Дисс. ...к. б. н. Якутск, 137.
- Опекунова М.Г. (2016) Биоиндикация загрязнений: учебное пособие. 2-е издание. СПб.: Изд-во С.-Петербурга, 300.
- Патент РФ на изобретение № 2643590 (RU 2 643 590 G 01N 33/50 G 01N 33/55) “Способ биогеохимической фитоиндикации статуса территорий”. Авторы: Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Гуляева У.А., Проскурякова Л.В., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. Дата публикации: 02.02.2018 г. Бюлл. № 4.
- Рыбальский Н.Г., Кузьмич В.Н., Шакин В.В. (1992) Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД Главное научно-техническое управление, 58.
- Синдирева А.В. (2012) Критерии и параметры действия микроэлементов в системе почва–растение–животное. Автореф. ... д. б. н. Тюмень, 36.
- Трубьянов А.Б., Глотов Н.В. (2010) Флуктуирующая асимметрия: вариация признака и корреляция левое – правое. *ДАН* 431(2), 283–28.
- Тютиков С.Ф. (2016) Парнокопытные животные как естественные биоиндикаторы при геохимическом мониторинге окружающей среды. Дисс. ... д. б. н. Москва: ГЕОХИРАН, 302.
- Тютиков С.Ф. (2017) Биогеохимическая индикация: современное состояние и перспективы развития. *Геохимия* (10), 907–916. Tyutikov S.F. (2017) Biogeochemical

- Indication: Current State and Development Outlooks. *Geochem. Int.* **55**(10), 902-910.
- Тютиков С.Ф. (2018) Биогеохимическая индикация: Курс лекций. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ., 117. ISBN: 978-613-8-32642-7 (www.morebooks.de: электронное издание).
- Тютиков С.Ф. (2018а) Миграция и биогеохимическая индикация стойких органических загрязнителей. *Геохимия* (10), 979-987. Tyutikov S.F. (2018) Migration and Biogeochemical Indication of Persistent Organic Pollutants. *Geochem. Int.* **56**(10), 1028-1035.
- Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В. (2018) Эколого-биогеохимический мониторинг липовой аллеи мегаполиса. *Геохимия* (5), 490-496. Tyutikov S.F., Khushvakhtova S.D., Danilova V.N., Ermakov V.V. (2018) Ecological–Biogeochemical Monitoring of a Linden Avenue in a Megapolis. *Geochem. Int.* **56**(5), 488-493.
- Янин Е.П. (2018) Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). М.: НП “АРСО”, 415.
- Brunn, H., Georgii S., Bachour G., Elmadfa I. (1991) Free living animals as indicators of environmental contamination. *Tierarztl. Umsch.* **46**(9), 549-553.
- Ermakov V., Perelomov L., Khushvakhtova S., Tyutikov S., Danilova V., Safonov V. (2017) Biogeochemical assessment of the urban area in Moscow. *Environ. Monit. Assess.* **189**, 641-651.
- Golubkina N.A., Sheshnitsan S.S., Kapitalchuk M.V. (2016) Variations of chemical element composition of bee and bee-keeping products in different taxons of the biosphere. *Ecological Indicators* **66**, 452-457.