

На правах рукописи



СИРОМЛЯ ТАТЬЯНА ИВАНОВНА

**СИСТЕМА ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

03.02.08 – Экология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора биологических наук

Новосибирск 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Пузанов Александр Васильевич**,
доктор биологических наук, профессор,
ФГБУН «Институт водных и
экологических проблем СО РАН»,
директор, заведующий лабораторией
биогеохимии

Барановская Наталья Владимировна,
доктор биологических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный исследо-
вательский Томский политехнический
университет, профессор Отделения
геологии Инженерной школы природных
ресурсов ТПУ

Синдирева Анна Владимировна,
доктор биологических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тюменский государствен-
ный университет», заведующий кафедрой
геоэкологии и природопользования

Ведущая организация ФГБНУ «Федеральный аграрный научный центр» Ростовский

Защита состоится « 5 » марта 2020 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 999.107.02, созданного на базе ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ и СФНЦА РАН по адресу: 630039, г. Новосибирск, ул. Добролюбова, 160. Тел./факс: 8(383)264-29-34, e-mail: norge@ngs.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ и на сайте <http://www.nsau.edu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Маренков Маренков Владимир Григорьевич

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Стратегии национальной безопасности и развития Российской Федерации предусматривают эффективную политику в области охраны окружающей среды, для которой актуально совершенствование системы экологических нормативов, в том числе на основе новых знаний о содержании и формах соединений химических элементов в природных объектах и критериев их комплексной оценки. Почти полвека одной из основных угроз человечеству называется экологическая проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ), губительно действующими в высоких концентрациях на живые организмы [Kabata-Pendias, 2010]. В настоящее же время во всем мире, в том числе в Российской Федерации в целом и в Западной Сибири в частности, все более актуальной становится эколого-биогеохимическая проблема недостатка и дисбаланса эссенциальных химических элементов (ХЭ) в системе почва-растение-животное. Она обусловлена природными и антропогенными факторами, определяющими содержание ХЭ в почвах и растениях [Мальгин, 1978; Экогеохимия..., 1996; Ильин, Сысо, 2001; Ельчининова, 2009; Барановская, 2011; Синдирева, 2012; Ильин, 2012; и др].

До сих пор в мире востребована комплексная оценка элементного химического состава почв и растительной продукции с разных позиций – экологической, санитарно-гигиенической, биогеохимической, агрохимической. Для этого необходимы знания не только об общем количестве в почвах и растениях ХЭ, но и об их статусе – содержании и соотношении форм соединений ХЭ. Изучение последних в системе почва-растение в различных наземных экосистемах и ландшафтах представляет большой научный и практический интерес. Результаты таких исследований позволяют полнее раскрыть характер миграции и аккумуляции, связей ХЭ в почвенном и растительном покрове, выявить их зависимость от специфики почв, видов растений и других многочисленных параметров.

Аккумуляция ХЭ растениями зависит от их биологических особенностей, а также от комплекса внешних природных и антропогенных факторов [Ковалевский, 1974; Ковалевский, 1991; Перельман, Касимов, 2000; Добровольский, 2003; Kabata-Pendias, 2010; Битюцкий, 2014; и др.]. Антропогенное воздействие на наземные экосистемы может приводить к сокращению биологического разнообразия и продуктивности растительных ресурсов. При этом изменения в экологическом состоянии ценных дикорастущих растений, относящихся к лекарственному растительному сырью (ЛРС), могут быть как отрицательными [Гравель и др., 2013], так и положительными [Zheljazkov et al., 2008]. ХЭ, находящиеся в ЛРС, могут переходить из него в лекарственные препараты не в полном объеме [Pytlakowska et al., 2012; Гравель и др., 2013; Pekal et al., 2013]. Поэтому изучение элементного химического состава ЛРС, произрастающего на антропогенно преобразованных территориях, и изготовленных из него препаратов весьма актуально для экологически безопасного использования растительных ресурсов.

Изучение закономерностей формирования и связей элементного химического состава почв и растительности в естественных и антропогенных экосистемах Сибири с позиций агрохимии, биогеохимии и экологии ведется более

половека [Ильин, 1985, 1991, 2012; Мальгин, 1978; Ильин, Сысо, 2001; Ельчинова, 2009; Барановская, 2011; и др.]. Основное внимание при этом уделяется ХЭ в почвах и растениях агроценозов, поскольку от них зависит количество и качество растительной продукции [Ермохин, Бобренко, 2005; Синдирева, 2012; Азаренко, 2013]. ХЭ в лекарственных растениях региона изучены недостаточно и относительно фрагментарно [Попов, 1995; Ельчинова, 2009; Егорова, 2010; Барановская, 2011; Загурская и др., 2013].

Анализ публикуемых в отечественной литературе данных о содержании различных форм соединений ХЭ в почвах и растениях свидетельствует о том, что они получены без использования единых стандартизованных методик. Это не дает возможности выявить какие-либо общие закономерности и региональные особенности элементного химического состава почв и растений, предложить оценочные показатели и определить их информативность. Для этого необходимы серьезные и обширные эколого-биогеохимические исследования в данном направлении.

Цель работы – выявить закономерности содержания и распределения форм соединений химических элементов в почвах и растениях юго-востока Западной Сибири в зависимости от региональных особенностей природных и антропогенных факторов и дать оценку их экологического и биогеохимического состояния.

Основные задачи исследования:

1. Провести сравнительный анализ содержания и распределения форм соединений химических элементов в почвах, оценить влияние на них почвенных компонентов, воздействие природных и антропогенных факторов в экосистемах юго-востока Западной Сибири.
2. Исследовать элементный химический состав дикорастущих травянистых ресурсных растений и определить диапазоны концентраций в них химических элементов в различных условиях произрастания.
3. Изучить закономерности накопления и миграции химических элементов в подземной и надземной частях разных видов растений и оценить влияние фолиарного пути поступления элементов на их содержание в надземной фитомассе.
4. Определить взаимосвязи между содержанием химических элементов в почве и ресурсных растениях, рассчитать биогеохимические коэффициенты и выявить региональную и видовую биогеохимическую специфику лекарственного растительного сырья.
5. Исследовать изменения статуса форм соединений химических элементов в почвах и растениях в зависимости от характера и уровня антропогенной нагрузки.
6. Изучить особенности количественного перехода химических элементов из растительного сырья в лекарственные формы (отвары, настои).
7. Выявить особенности экологического состояния почв и растений юго-востока Западной Сибири и оценить безопасность и качество лекарственного растительного сырья фоновых и антропогенных экосистем с санитарно-гигиенических позиций.

Научная новизна. Впервые в почвах юго-востока Западной Сибири с использованием разных схем и методов анализов определены формы соединений ХЭ, закономерности их формирования и пространственного распределения, изменения фракционно-группового состава и подвижности под влиянием антропогенного воздействия, региональной специфики состава и свойств почв.

Составлены регрессионные модели изменения валового содержания и накопления подвижных форм ТМ, рассчитаны коэффициенты корреляции с совокупностью почвенных физико-химических параметров. Выявлена высокая вариабельность валового содержания и группового состава форм соединений ХЭ в почвах и растениях, являющаяся причиной отсутствия их статистически значимых различий на фоновых и антропогенно преобразованных территориях. На основании определения медиан и 95% доверительных интервалов содержания ХЭ в дикорастущих травянистых ресурсных растениях естественных и антропогенно преобразованных фитоценозов дана их экологическая и биогеохимическая оценка.

Установлено, что в условиях аэрогенного загрязнения анатомо-морфологические особенности растений служат причиной повышенного содержания в них пыли и ХЭ, значительная часть которых присутствует в прочносвязанной форме и входит в состав мелкодисперсных минеральных частиц. Впервые показано, что количество многих изученных ХЭ (кроме основных биофилов), экстрагируемых 10 % соляной кислотой из ЛРС, взаимосвязано с уровнем его запыленности.

Определены закономерности накопления и распределения ХЭ в надземной и подземной частях дикорастущих травянистых лекарственных растений в зависимости от внешних и внутренних факторов. Выявлена видоспецифичность аккумуляции Ca, Sr и Ba. Оценена взаимосвязь элементного химического состава ЛР и почв и доступность из них ХЭ растениям, рассчитаны показатели барьерных функций по отношению к исследуемым элементам. Получены новые данные об особенностях трансредового перехода ХЭ из ЛРС в лекарственные формы.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты исследования послужат научной основой для совершенствования системы экологических нормативов. Для этих целей предложен показатель относительной подвижности ХЭ в почвах, рассчитаны его пороговые значения для Zn, Pb и Cd, определены фоновые (естественные природные) диапазоны содержания ХЭ в дикорастущих травянистых растениях юго-востока Западной Сибири. Даны комплексная эколого-биогеохимическая оценка почвенно-растительного покрова, позволившая установить, что антропогенно преобразованные территории региона в целом экологически безопасны для произрастающей на них растительности и могут использоваться для заготовки ЛРС. Показана зависимость элементного химического состава растений от их анатомо-морфологических особенностей и загрязнения атмосферы пылью. Доказано, что запыленность ЛРС не приводит к увеличению содержания элементов в лекарственных формах, поскольку они в основном находятся в прочносвязанном состоянии и переходят в экстракти в меньшем количестве.

Представленные в диссертации теоретические положения и методологические подходы, банк данных о формах соединений ХЭ в почвах и растениях

могут быть использованы государственными службами, научными и производственными организациями для комплексной оценки и прогноза дальнейших изменений экологического состояния окружающей среды.

Материалы и выводы диссертации могут быть включены в курсы лекций по дисциплинам экологического профиля («Экология», «Экология растений», «Экология почв», «Экология и охрана окружающей среды», «Биогеохимия», «Биогеохимия почв», «Биогеохимия растений», «Фармакогнозия» и др.) и использованы в практических занятиях со студентами, при организации и проведении научно-исследовательских работ, написании учебных пособий.

На защиту выносится концепция эколого-биогеохимического состояния почв и произрастающих на них растений, основанная на статусе форм соединений химических элементов, процессов их аккумуляции, миграции и транслокации:

1. Высокая вариабельность содержания и распределения форм соединений химических элементов обуславливает отсутствие статистически значимых различий между фоновыми и антропогенно преобразованными почвами, которые проявляются только в техногенно загрязненных почвах.

2. Различия в аккумуляции химических элементов дикорастущими травянистыми растениями являются существенными на уровне элементов и органов, видовая специфика отмечается только для отдельных видов, а эдафические и антропогенные факторы практически себя не проявляют.

3. Аэрогенное загрязнение повышает запыленность наземной части растений, приводит к увеличению содержания химических элементов, поступающих в растения фолиарным путем, однако они находятся в составе минеральных частиц в прочносвязанной форме.

4. Формы соединений химических элементов определяют параметры их транслокации в системе «почва – растительное сырье – лекарственные формы».

5. Наиболее объективными и информативными критериями, позволяющими дать адекватную оценку экологического состояния почв и произрастающих на них растений, являются формы соединений химических элементов и показатели их относительной подвижности.

Обоснованность выводов и достоверность результатов работы обусловлены использованием современных теоретических, методологических и методических подходов, адекватных целям и задачам исследования; обеспечены значительным объемом фактического материала, полученным в результате многолетних полевых и лабораторных экспериментов. Анализы выполнены в аккредитованной испытательной лаборатории современными физико-химическими стандартизованными методами с использованием поверенного оборудования, аттестованных методик и стандартных образцов. Корректность полученных данных подтверждается использованием представительных выборочных совокупностей, современных методов математической статистики, воспроизводимостью полученных данных. Результаты исследований согласуются с литературными данными выполненных ранее научно-исследовательских работ по направленности, близкой теме диссертации.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Проведенные исследования соответствуют

паспорту специальностей научных работников, шифру специальности 03.02.08 – Экология, область исследования – факториальная экология, популяционная экология, прикладная экология.

Личный вклад автора. Формулирование проблемы, постановка целей и задач, выбор объектов и методов исследования, анализ, теоретическое обобщение и интерпретация полученных результатов, формирование научных положений и выводов осуществлялись лично автором. Полевые исследования выполнены с участием сотрудников Института почвоведения и агрохимии СО РАН и других научных и образовательных организаций, лабораторные – с участием инженерно-технического персонала ИПА СО РАН. Подготовка научных публикаций выполнялось соискателем как лично, так и в соавторстве с коллегами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференциях различного уровня: международных (Ново-российск, 2008; Казахстан, Семей, 2008, 2010; Тамбов, 2012; Омск, 2013; Москва, 2014; Украина, Полтава, 2014, 2015, 2016; Тюмень, 2014, 2018; Томск, 2015, 2016; Новосибирск, 2015, 2017; Кемерово, 2015, 2018; Беларусь, Минск, 2017, 2018; Ростов-на-Дону, 2018), всероссийских с международным участием (Барнаул, 2014, 2017; Москва, 2014, 2015, 2017; Новосибирск, 2017, 2018; Курск, 2018), всероссийских (Новосибирск, 2013, 2016; Москва, 2014; Пущино, 2017; Нижний Тагил, 2017), на XX Национальной конференции по использованию Синхротронного Излучения (Новосибирск, 2014), IX и XI Международных биогеохимических школах (Барнаул, 2015), XIV Съезде Русского ботанического общества (Махачкала, 2018).

Данное научное исследование было выполнено в лаборатории биогеохимии почв Института почвоведения и агрохимии СО РАН в 2005–2018 гг. в соответствии с планами НИР, поддержано грантом РФФИ № 14-05-31211 и грантами администрации Новосибирской области (2011, 2015), при частичной поддержке МОН РФ (проект № 5.948.2017/ПЧ), РНФ (проект № 15-16-30003) и РФФИ (проект №10-04-98011-р_сибирь_a).

Публикации. Общее количество публикаций – 112, из них по теме диссертации – 85, в том числе 27 статей в журналах из списка ВАК РФ, из которых 10 работ, индексируемых в базах Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы, изложена на 304 страницах, содержит 53 таблицы, 74 рисунка. Список литературы включает 426 наименований, в том числе 151 иностранный источник.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю своей кандидатской диссертации, д.б.н., профессору М.С. Панину за «открытие пути в науку» и благодарность научному консультанту д.б.н., с.н.с. А.И. Сысо, д.б.н., профессору М.И. Дергачевой, д.б.н., доценту В.А. Артамоновой, д.б.н., доценту В.Н. Якименко за помошь в подготовке диссертации. Автор искренне благодарит к.б.н. Б.А. Смоленцева, к.б.н. Д.А. Соколова, к.б.н. Ю.В. Загурскую, к.б.н. И.Г. Боярских, ведущего инженера И.Д. Сорокина за ценные консультации, а также инженерно-технический персонал лаборатории биогеохимии почв. А самая большая и сердечная благодарность – родной и любимой семье!

Глава 1. ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

В главе рассмотрены вопросы терминологии, классификации и истории изучения форм соединений ХЭ в почвах. Приведены различные методы изучения подвижных форм соединений ХЭ, значительное внимание уделено методу последовательных экстракций, дан сравнительный обзор наиболее часто выделяемых фракций ХЭ. Указаны достоинства и недостатки различных экстрагентов, способы повышения их селективности. Подробно рассмотрены вопросы определения форм соединений ХЭ, доступных растениям.

Глава 2. ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОПРОСОВ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

В главе кратко охарактеризованы факторы, определяющие элементный химический состав растений. Уделено внимание фолиарному пути поступления ХЭ. Рассмотрена специфика видов-концентраторов, в том числе гиперконцентраторов. Указаны отличительные особенности элементного химического состава лекарственных растений. Уделено внимание вопросам определения форм соединений ХЭ в растениях, их экстрагируемости и доступности.

Глава 3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования были почвы и ресурсные растения на фоновых, антропогенно преобразованных и техногенно загрязненных территориях основных геоморфологических структур юго-востока Западной Сибири (Приобской возвышенной равнины и Приобского Плато, Колывань-Томской и Бия-Чумышской возвышенностей, долины р. Обь). С учетом функционального назначения территорий и уровня антропогенного воздействия в соответствии с требованиями методов полевых исследований были выбраны участки для отбора образцов.

Большинство проб взяты вблизи промышленных предприятий и автомагистралей, в парках и скверах г. Новосибирска и крупных населенных пунктов Новосибирской области, на землях сельскохозяйственных угодий, садовых обществ, а также на фоновых территориях.

Для изучения фракционного состава ХЭ в почвах пробы отбирали из генетических горизонтов полнопрофильных разрезов. Для комплексного изучения почв и растений почвенные образцы взяты из слоя 0–20 см. Травянистые растения собраны согласно требованиям Государственной Фармакопеи (ГФ) в фазу цветения (надземная и подземная части), древесные и кустарниковые – в июле (листья, стебли, а также плоды для *Padus avium* Mill.), газонные травы – через 14 и 46 дней после обработки биопрепаратами. Определение видов исследуемых растений проводили по [Конспект..., 2005]. По результатам оценки жизненного состояния все растения были здоровы.

Почвенные и растительные пробы исследовали различными аналитическими методами, а полученные результаты обрабатывали с использованием методов математической статистики. Выбор ХЭ определялся их физиологической значимостью для растений и человека, приоритетностью и степенью изученности как элементов-загрязнителей.

Изучение фракционного состава форм соединений ХЭ в почвах проводили методами последовательных экстракций [Tessier, Campbell, Bisson, 1979] и [McLaren, Crawford, 1973], используя также модификации [Ладонин, 1995] и дополнения [Сиромля, 2013] (Таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Сравнительная схема
методов последовательного фракционирования

№	Фракция по методу [McLaren, Crawford, 1973] (в модификации [Ладонин, 1995])	Фракция по методу [Tessier, Campbell, Bisson, 1979]
1	Обменная (0,1 М Ca(NO ₃) ₂)	Обменная (1 М MgCl ₂)
2	Специфически сорбированная (2,5% CH ₃ COOH)	Связанная с карбонатами (1М CH ₃ COONa)
3*	Связанная с органическим веществом (слабо связанные (0,1 М EDTA) и прочносвязанные (0,1 М K ₄ P ₂ O ₇ + 0,1 М NaOH))	Связанная с аморфными оксидами/гидроксидами Fe и Mn (0,04 М NH ₂ OH·HCl в 25% CH ₃ COOH)
4*	Связанная с оксидами/гидроксидами Fe и Mn (аморфными (0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 М H ₂ C ₂ O ₄) и окристаллизованными (0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 М аскорбиновая к-та при УФ-облучении))	Связанная с органическим веществом (0,02 М HNO ₃ +30% H ₂ O ₂ , pH 2, затем 3,2 М CH ₃ COONH ₄ в 20% HNO ₃)
5	Остаточная фракция (HF + HNO ₃)	Остаточная фракция (HF+HClO ₄ , затем HNO ₃)

Примечание: *в методиках различается порядок выделения фракций; для удобства сравнения содержание непрочно и прочно связанных фракций суммировали.

Таблица 2 – Расширенная схема последовательного фракционирования

№	Название фракции	Экстрагент
1	Водорастворимая	H ₂ O дист.
2	Обменная	0,1 М Ca(NO ₃) ₂
3	Специфически сорбированная	2,5 % CH ₃ COOH
4	Слабо связанные с органическим веществом	0,1 М EDTA
5	Прочно связанные с органическим веществом	0,1 М K ₄ P ₂ O ₇ + 0,1 М NaOH
6	Связанная с аморфными оксидами/гидроксидами Fe и Mn	0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 М H ₂ C ₂ O ₄
7	Связанная с окристаллизованными оксидами/гидроксидами Fe и Mn	0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 М аскорбиновая к-та при УФ
8	Связанная с алюмосиликатами	HF + HNO ₃

При проведении фракционирования по расширенной схеме соотношение почвы и раствора было 1 к 10, время обработки на ротаторе – 1 ч и отстаивания – 24 ч. Каждую вытяжку использовали четырехкратно, перед сменой экстрагента навеску почвы однократно промывали дистиллированной водой. Количество ТМ, перешедших в вытяжки под действием одного экстрагента и промывной воды, суммировали и пересчитывали на содержание в почве.

Для изучения группового состава форм соединений ХЭ в почвах проводили параллельные экстракции растворами, наиболее часто используемыми для оценки экологического состояния почв: 1 н NH₄Ac (pH 4,8), 1 %-ный раствор ЭДТА в NH₄Ac, 1 н HCl. Извлекаемые ХЭ характеризуют содержание обменных (вытяжка 1 н NH₄Ac), комплексных (разность между количествами ХЭ, экстрагируемых 1 %-ным раствором ЭДТА в NH₄Ac и 1 н NH₄Ac) и специфически сорбированных соединений (разность между количествами ХЭ, экстрагируемых вытяжками 1 н HCl и 1 н NH₄Ac) [Минкина и др., 2009]. Количество прочно связанных соединений определяли по разности между валовым содержанием ХЭ в почве и содержанием их непрочно связанных соединений.

При изучении элементного химического состава дикорастущих травянистых ресурсных растений были отобраны пробы 18 видов, принадлежащих к 11 ботаническим семействам: *Apiaceae* Lindl. (тмин обыкновенный – *Carum carvi* L.); *Asteraceae* Dum. (нивяник обыкновенный – *Leucanthemum vulgare* Lam., одуванчик обыкновенный – *Taraxacum officinale* Wigg. s.l., полынь Сиверса – *Artemisia sieversiana* Willd., ромашка лекарственная – *Matricaria chamomilla* L.), тысячелистник обыкновенный – *Achillea millefolium* L., цикорий обыкновенный – *Cichorium intybus* L.); *Brassicaceae* Burnett (гулявник Лезеля – *Sisymbrium loeselii* L., икотник серый – *Berteroia incana* (L.) DC); *Euphorbia* L. (молочай лозный – *Euphorbia virgata* Waldst. et. Kit.); *Fabaceae* Lindl. (эспарцет песчаный – *Onobrychis arenaria* (Kit.) DC); *Hypericaceae* Juss. (зверобой продырявленный – *Hypericum perforatum* L.); *Lamiaceae* L. (душица обыкновенная – *Origanum vulgare* L., зопник клубненосный – *Phlomis tuberosa* L.); *Onagraceae* Juss. (кипрей узколистный – *Chamerion angustifolium* L.); *Papaveraceae* Juss. (чистотел большой – *Chelidonium majus* L.); *Plantaginaceae* Juss. (подорожник большой – *Plantago major* L.); *Urticaceae* Juss. (крапива двудомная – *Urtica cannabina* L.). У фармакопейных и официальных растений были исследованы аптечные образцы. Дополнительно были исследованы пробы *P. major* из г. Руза (Московская область), г. Анапа (Краснодарский край), г. Барнаул (Алтайский край) и Тюменского государственного природного заказника (Тюменская область).

Для углубленных исследований влияния фолиарного пути поступления ХЭ в растения были отобраны образцы древесной растительности и сопряженных почв (0–5, 5–10 и 10–20 см): *Populus alba* L. вблизи крупных автомагистралей (г. Новосибирск) и *Populus tremula* L. на территории Кедровского угольного разреза (г. Кемерово), а также на фоновых участках. ХЭ в гранулометрических фракциях почв определяли после их выделения по методу Н.И. Горбунова.

Определение содержания и степени экстрагирования ХЭ из нативного ЛРС в лекарственные препараты проводили в водных отварах и водно-спиртовых настоях, приготовленных из ЛРС согласно ГФ. Для оценки перехода ХЭ в фито-препараты степень извлечения α (%) рассчитывали как отношение содержания ХЭ, извлекаемого экстрагентом, к валовому содержанию ХЭ в ЛРС $\times 100\%$.

Фракционно-групповой состав форм соединений ХЭ в растениях изучали на примере *P. major*, отобранного на территории г. Новосибирска, г. Барнаула и Тюменского государственного природного заказника. Экстракцию проводили последовательно в двух вариантах (Таблица 3).

Таблица 3 – Схема экстрагирования форм соединений ХЭ из ЛРС

Стадия	Экстрагент		Методика
	1 вариант	2 вариант	
I	40 % C ₂ H ₅ OH	H ₂ O дист.	[ГФ, 2015]
II	H ₂ O дист.	40 % C ₂ H ₅ OH	
III	10 % HCl		ГОСТ 24027.2-80
IV	конц. HNO ₃ + 30 % H ₂ O ₂		[Ринькис, Ноллендорф, 1982]

После I стадии фильтр с сырьем помещали в исходную колбу, высушивали, затем выполняли экстракцию по II стадии. После II стадии сырье из колбы

максимально полно переносили на фильтр, который затем помещали в кварцевую чашку, высушивали, озоляли (500°C) и проводили III стадию (солянокислая фракция). Фильтр с остатком золы, нерастворимой в 10 % HCl, возвращали в кварцевую чашку, снова высушивали, озоляли и экстрагировали по IV стадии (кислотная фракция). Остаток, нерастворимый после обработки концентрированными кислотами, выделен в V фракцию (силикатную). Общее содержание ХЭ в растениях охарактеризовано по их суммарному количеству во всех фракциях, практически совпадающему с их валовым содержанием.

Влияние природных и антропогенных факторов на статус форм соединений ХЭ рассматривали с точки зрения различных аспектов на разных объектах.

Влияние характера и уровня антропогенной нагрузки изучали в генетически однородных пробах зверобоя продырявленного (*H. perforatum*) и пустырника пятилопастного (*Leonurus quinquelobatus* Gilib.) из разных ботанических садов региона и сопряженных с ними почвах.

Изучение воздействия выбросов автотранспорта проводили вдоль федеральной автомагистрали Р-255, образцы почв (чернозем обыкновенный легко- и среднесуглинистый) и растений (*P. major*) отбирали на 10 пробных площадках в 10, 25, 50, 100 и 200 м по обе стороны от дороги.

Последствия техногенного преобразования экотопов рассматривали на примере *P. avium*, пробы почв и отдельных органов растений данного вида были взяты на застраивающих отвалах угольного карьера, вдоль обочин дорог и на фоновой территории.

При оценке воздействия биопрепаратов проведение экспериментов и отбор проб осуществляли на старовозрастных газонах Октябрьского района г. Новосибирска, засеянных преимущественно *Poa pratensis* L.

Влияние контрастных геохимических условий рассматривали в зоне геохимической аномалии на ультраосновных породах и на фоновых территориях Горного Алтая (Кош-Агачский р-н) на примере растений *Lonicera caerulea* L. s. l., а внутрипопуляционную изменчивость данного вида – в пределах одной ценопопуляции в южно-таежном лесу Томской области (Бакчарский р-н).

Отбор и пробоподготовка образцов для анализа, а также выполнение исследований проводили в соответствии с общепринятыми, стандартными и/или гостированными аттестованными методиками. Калибровка приборов и контроль точности измерения концентрации ХЭ осуществляли по аттестованным величинам их массовой доли в государственных и отраслевых стандартных образцах (ОСО №№ 18809, 28813, 10-176-2011; ГСО 2498-83, 2509-83, 8921-2007, 8923-2007 и др.), полученные результаты соответствовали аттестованным значениям. Измерения проводили в трех аналитических повторностях, все данные приведены в пересчете на абсолютно-сухое вещество.

Физико-химические свойства почв и содержание в них ХЭ исследовали в аккредитованной испытательной лаборатории ИПА СО РАН стандартными методами. Содержание физической глины (частиц менее 0,01 мм) определяли по ГОСТ 12536-2014, органического вещества – ГОСТ 26213-91, pH солевое – ГОСТ 26483-85, подвижную форму ХЭ в почвах – по РД 52.18.289-90 и т.д. В растительных образцах рассчитывали общую зольность и количество золы, не

растворимой в 10 % HCl – по ГОСТ 24027.2-80, в соответствии с требованиями ГФ. В почвах и золе растений (озоление при 500 °C) исследование элементного химического состава выполняли атомно-эмиссионным методом (АЭС), часть проб дополнительно анализировали рентгенофлуоресцентным методом (РФА-СИ) в ИЯФ СО РАН. Концентрацию ХЭ в почвенных и растительных экстрактах измеряли атомно-абсорбционным методом (AAC).

Для оценки доступности ХЭ растениям рассчитывали их подвижность в почве (отношение количества подвижных форм к валовому содержанию), коэффициент биологического поглощения A_x (отношение количества ХЭ в золе растений к общему их количеству в почве), коэффициент биогеохимической подвижности B_x (отношение содержания ХЭ в сухом веществе растений к его подвижным формам в почве) [Перельман, Касимов, 2000]. Степень поглощения ХЭ растениями оценивали также по коэффициенту корневого барьера (Ккб) как отношение содержания ХЭ в корнях к содержанию его в надземных органах.

Состав и свойства почв оценивали по критериям определения их качества [Методические..., 2003], ГН 2.1.7.2511-09 и ГН 2.1.7.2041-06.

В растительных пробах количество общей и нерастворимой в 10 % HCl золы оценивали по нормам ГФ, содержание ХЭ – по нормам ГФ, СанПиН 2.3.2.1078-01 (для БАД на растительной основе), ВМДУ 123-4/281-8-87, биогеохимическим критериям [Биогеохимические..., 1993; Kabata-Pendias, 2010] и кларкам в растительности суши [Романкевич, 1988; Markert, 1992; Иванов, 1994; Добровольский, 2003].

Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена с помощью пакетов программ STATISTICA 6.1 и SNEDECOR [Сорокин, 2009]. Расчитаны основные статистические характеристики (Med – медиана, ДИ – доверительный интервал, Q_1-Q_3 – межквартильный размах, min–max – размах вариации, V – коэффициент вариации), выполнены дисперсионные, корреляционные и регрессионные анализы (критический уровень значимости p по всех случаях принимался равным 0,05).

Глава 4. ФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

4.1. Сравнение методов последовательного фракционирования

В Российской Федерации наиболее распространены схемы последовательного фракционирования форм соединений ХЭ в почвах методами R.C. McLaren, D.V. Crawford [1973] и A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson [1979]. За рубежом чаще используется метод BCR, фактически являющийся сокращенной модификацией второй схемы, но отличающейся от него составом экстрагирующих растворов и их воздействием на почву. Считается, что первый метод – более селективный, а второй – полнее извлекает ТМ.

Изучение фракционного состава форм соединений ХЭ в фоновых почвах Новосибирского Приобья выявило его существенное различие при использовании разных методов [Сиромля, 2015], но общие закономерности фракционного состава форм соединений конкретного элемента слабо зависели от применяемого метода (Рисунок 1).

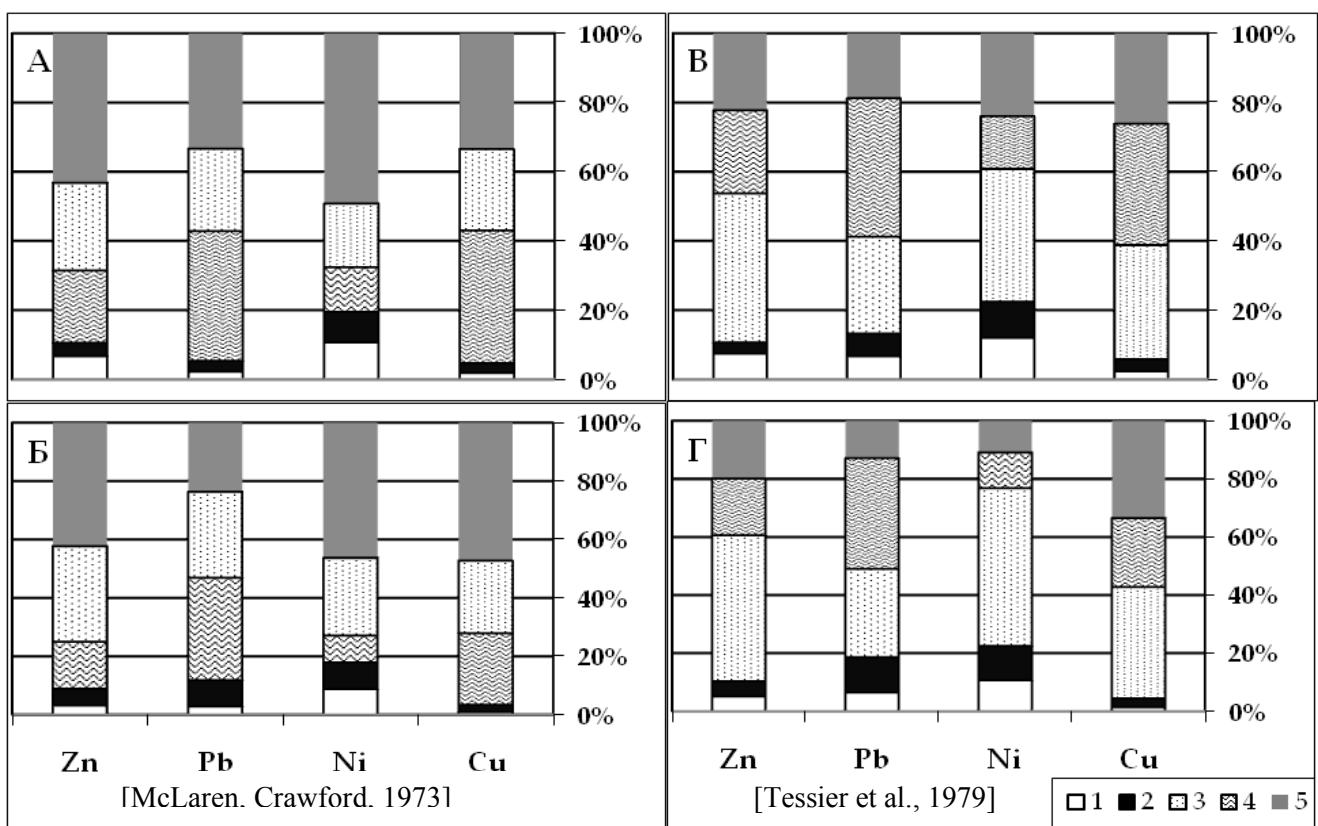


Рисунок 1 – Фракционный состав форм соединений ТМ, % от суммы фракций
(№ фр. – см. Таблицу 1; А, В – серая лесная почва, Б, Г – дерново-подзолистая почва)

Установлено, что в фоновых почвах весьма мала доля самых подвижных и наиболее экологически важных фракций ТМ. При использовании методики [Tessier, Campbell, Bisson, 1979] доля подвижных фракций несколько возросла, а доля остаточной фракции значительно снизилась (в 1,5–4,5 раза). Наиболее существенные отличия проявились для форм, связанных с органическим веществом и железистыми минералами, что вызвано разной последовательностью выделения фракций.

Таким образом, для исследования незагрязненных ТМ почв региона лучшей является более «мягкая» и селективная методика R.C. McLaren, D.V. Crawford [1973], позволяющая более точно определить содержание подвижных фракций, наиболее важных для оценки экологического состояния почв.

4.2. Результаты последовательного фракционирования

Последовательное фракционирование по методу [McLaren, Crawford, 1973] в модификации [Ладонин, 1995] с собственными дополнениями (см. табл. 2) показало, что различия в распределении по профилю отдельных фракций исследуемых ХЭ выражены весьма слабо [Сиромля, 2013] (Рисунок 2). В горизонте А отмечено несколько больше связанных с органическим веществом соединений Cu и почти в 2 раза меньше соединений Ni, связанных с аморфными железистыми минералами. Среди рассматриваемых ХЭ склонность к образованию наиболее подвижных форм соединений проявилась у Ni. Установлено, что в фоновых почвах формы соединений ХЭ с органическим веществом по большей части связаны непрочно, а среди соединений с оксидами и гидроксидами Fe и Mn преобладают аморфные (Рисунок 2).

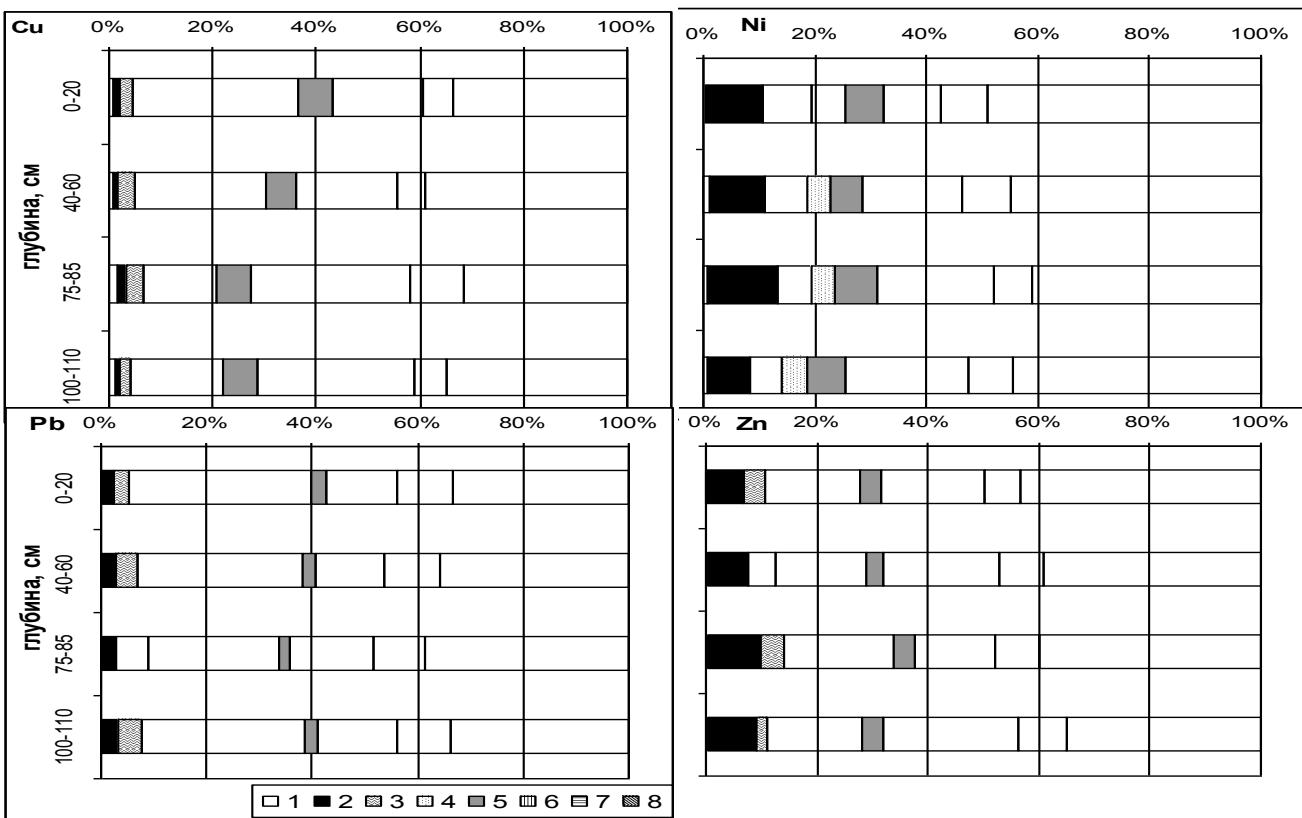


Рисунок 2 – Фракционный состав форм соединений ТМ в фоновых серых лесных почвах, % от суммы фракций (№ фр. – см. Таблицу 2)

Доля «остаточной», связанной с алюмосиликатами фракции, в среднем составляет около 40 %, хотя в литературе для незагрязненных почв приводятся более высокие значения [Ладонин, Пляскина, 2003]. Причиной данного явления могут быть многократные экстракции каждой фракции с целью их более полного извлечения. Выявлено, что достаточно полно и быстро экстрагируются лишь формы соединений ТМ, связанные с органическим веществом (особенно слабо связанные). У остальных форм соединений даже в четвертой повторности вытяжки могут извлекать до 30–90 % от первоначального количества [Сиромля, 2015], причем Г.В. Мотузовой [2013] на примере обменных форм соединений показана недостижимость их полного извлечения даже 16-кратными последовательными вытяжками. Таким образом, при последовательном фракционировании существенное влияние на получаемые результаты может оказывать не только используемая методика, но и число повторных экстракций.

При изучении фракционного состава ХЭ в антропогенно преобразованных почвах г. Новосибирска получены результаты, близкие к представленным ранее [Сиромля, 2015]. В почвах легкого гранулометрического состава больше непрочно связанных форм соединений (водорастворимых, обменных, специфически сорбированных) и меньше – связанных с органическим веществом (из-за низкого содержания в них гумуса). В целом влияние гранулометрического состава на фракционный состав ХЭ в подобных почвах относительно слабое. Проведенные исследования не выявили существенных изменений фракционного состава почв городских территорий по сравнению с фоновыми, что позволяет сделать вывод об их удовлетворительной характеристике по данным показателям.

4.3. Результаты параллельного фракционирования

Оценка экологического состояния почв проводится по гигиеническим нормативам вне зависимости от их типа, но с учетом гранулометрического состава и реакции среды. При проведении параллельного фракционирования с целью выявления специфики внутренних факторов, связанных со свойствами соединений ТМ и имеющих большое экологическое значение, сформированы и исследованы три выборки проб почв (супесчаные и легкосуглинистые антропогенно преобразованные, легкосуглинистые фоновые почвы), максимально сходные по большинству исследованных физико-химических параметров.

Исследования показали, что в связи с высокой вариабельностью даже в максимально однородных выборках статистически значимых отличий в элементном химическом составе почв и содержании в них непрочно связанных форм соединений не выявляется [Сиромля, 2016, 2017; Siromlya, 2018]. В таблице 4 представлены обобщенные результаты.

Таблица 4 – Вариационно-статистические показатели валового содержания и количества непрочно связанных форм соединений ТМ в почвах юго-востока Западной Сибири

ХЭ	Общее содержание	Непрочно связанные соединения		
		обменные	комплексные	специфически сорбированные
Cd	$\frac{0,4}{0,3 - 0,5}$ (12)	$\frac{0,04}{0,02 - 0,08}$ (35)	$\frac{0,02}{0,01 - 0,05}$ (46)	$\frac{0,02}{0,01 - 0,07}$ (70)
Co	$\frac{11}{6 - 16}$ (23)	$\frac{0,8}{0,4 - 1,7}$ (36)	$\frac{1,0}{0,3 - 3,0}$ (54)	$\frac{0,8}{0,2 - 2,8}$ (60)
Cu	$\frac{20}{7 - 45}$ (45)	$\frac{0,4}{0,2 - 0,7}$ (33)	$\frac{4,9}{2,4 - 9,3}$ (32)	$\frac{5,9}{2,7 - 12,4}$ (38)
Ni	$\frac{40}{27 - 50}$ (15)	$\frac{1,3}{0,7 - 2,3}$ (28)	$\frac{1,3}{0,3 - 3,0}$ (49)	$\frac{2,2}{0,4 - 4,7}$ (56)
Pb	$\frac{17}{11 - 29}$ (26)	$\frac{2,0}{0,9 - 4,5}$ (43)	$\frac{3,7}{1,0 - 7,2}$ (45)	$\frac{6,3}{2,9 - 11,0}$ (37)
Zn	$\frac{63}{42 - 100}$ (24)	$\frac{5,4}{1,5 - 12,9}$ (55)	$\frac{1,5}{0,3 - 8,5}$ (83)	$\frac{5,2}{3,0 - 16,8}$ (58)
Fe	$\frac{25300}{15000 - 38000}$ (24)	$\frac{25}{11 - 65}$ (50)	$\frac{460}{230 - 970}$ (38)	$\frac{1020}{600 - 2200}$ (35)
Mn	$\frac{580}{360 - 830}$ (21)	$\frac{110}{60 - 180}$ (25)	$\frac{8}{2 - 25}$ (59)	$\frac{90}{50 - 200}$ (36)

Примечание. Числитель – Med, мг/кг; знаменатель – ДИ, мг/кг; в скобках – V, %.

Установлено, что наименее подвижным элементом в исследованных почвах является Fe, наиболее подвижными – Pb и Cu. В распределении форм соединений ТМ в почвах юго-востока Западной Сибири наблюдаются весьма значительные вариации (Рисунок 3), однако в целом усредненные значения в антропогенно преобразованных почвах практически такие же, как фоновых (Рисунок 4).

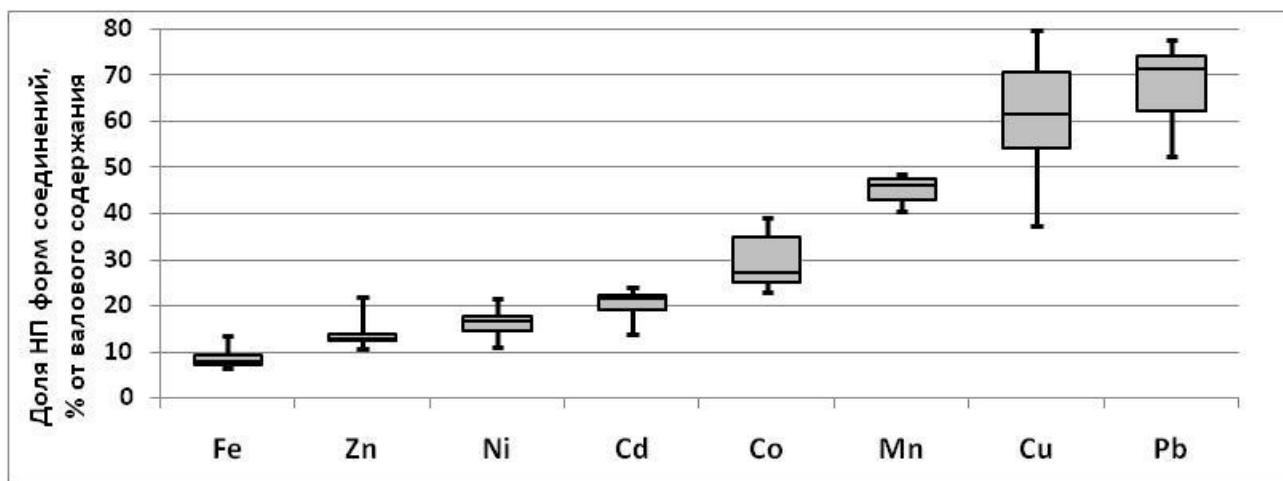


Рисунок 3 – Содержание непрочно связанных форм соединений ТМ, % от валового содержания
(Med, Q₁-Q₃, min–max)

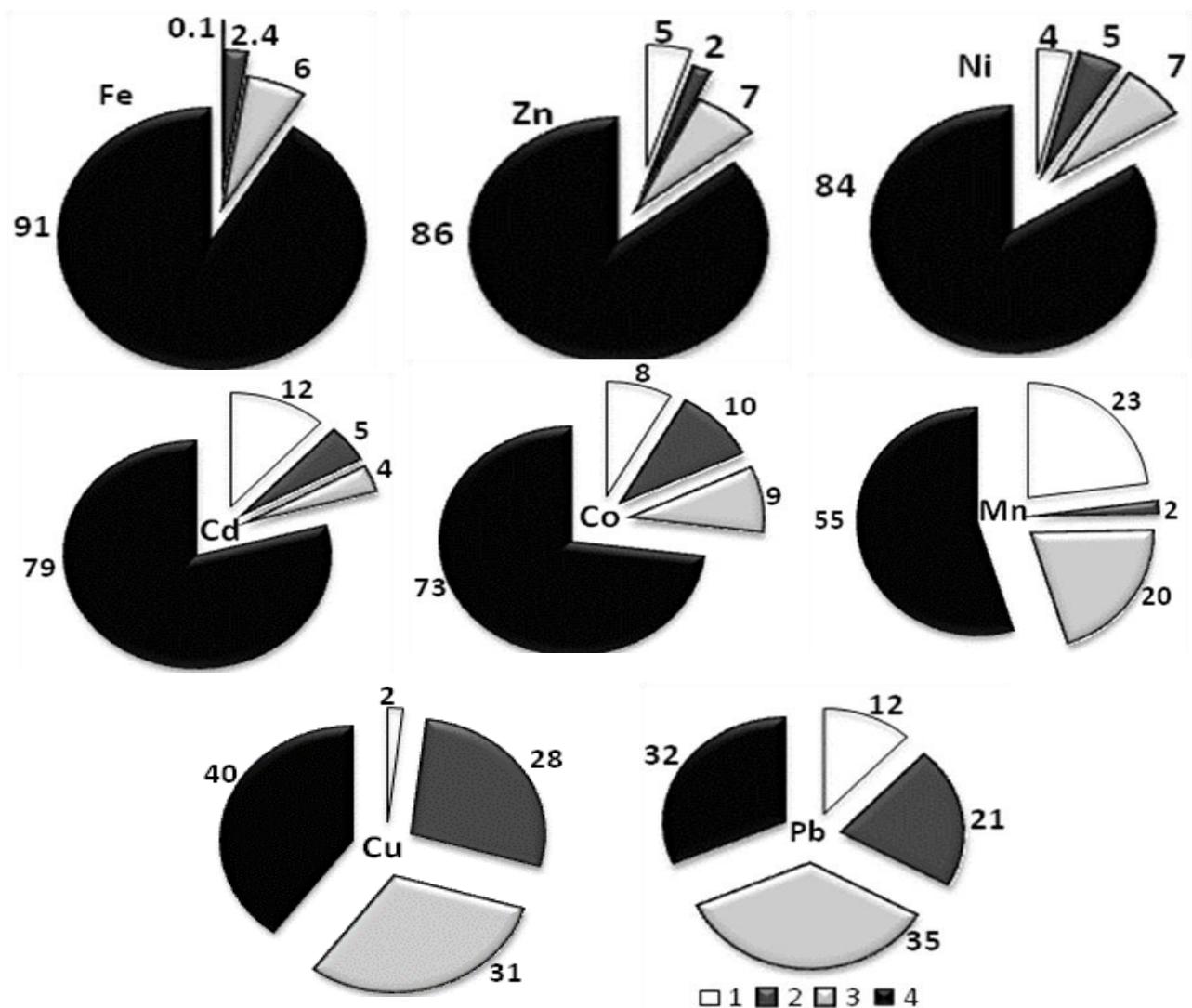


Рисунок 4 – Содержание форм соединений ХЭ в фоновых почвах юго-востока Западной Сибири, % от валового (1 – обменные, 2 – комплексные, 3 – специфически сорбированные, 4 – прочно связанные)

Исследования показали широкое варьирование в почвах доли разных групп непрочно связанных соединений в валовом содержании ХЭ (Таблица 5).

Таблица 5 – Показатели группового состава форм соединений ХЭ в почвах юго-востока Западной Сибири

ХЭ	НС/ПС*	Непрочно связанные соединения**		
		обменные	комплексные	специфически сорбированные
Cd	22 (14–35) / 78	54 (45–65)	23 (17–28)	18 (13–38)
Co	35 (26–40) / 65	19 (17–31)	38 (33–56)	31 (13–47)
Cu	55 (27–71) / 45	2,7 (2,0–4,9)	47 (43–49)	50 (48–58)
Ni	17 (11–22) / 83	23 (18–28)	30 (25–35)	49 (38–51)
Pb	71 (52–77) / 29	18 (12–24)	34 (23–35)	52 (47–57)
Zn	12 (11–13) / 88	33 (26–45)	16 (7–23)	50 (48–55)
Fe	8 (6–13) / 92	1 (1–2)	24 (18–29)	72 (58–76)
Mn	46 (40–48) / 54	52 (35–62)	3 (2–6)	40 (35–57)

Примечание. * – непрочно/прочно связанные соединения, % от общего содержания, ** – % от содержания непрочно связанных соединений.

На долю наиболее экологически значимых обменных форм Cd и Mn в почвах приходится около половины от суммы всех непрочно связанных соединений, Zn – около трети, а Cu и Fe обменных соединений практически не образуют. По этой причине Cd и Mn имеют повышенную подвижность и доступность растениям, а Cu и особенно Fe – пониженную. Комплексные формы соединений не характерны для Mn и Zn. Фракция специфически сорбированных соединений, представляющая потенциально доступный запас элементов, является преобладающей для Fe, Cu, Zn, Ni и Pb.

Между исследуемыми показателями состава и свойств почв статистически значимые связи выявлены не во всех случаях. Это связано с высокой вариабельностью валового содержания ХЭ и их форм соединений, относительно узким диапазоном изменения количества фракции физической глины и гумуса, а также с возможным антропогенным изменением исследуемых почв (искусственное облегчение их гранулометрического состава из-за обогащения песком, случайные локальные загрязнения веществами разного генезиса и др.).

Доказано, что утяжеление гранулометрического состава почв приводит к увеличению валового содержания Cu и Mn ($R_s \sim 0,7$; $R^2 \sim 0,6$) и подвижности Cd и Ni ($R_s \sim 0,7$; $R^2 \sim 0,6$). Подвижность Cu и Fe снижается с ростом их валового содержания ($R_s \sim 0,8$; $R^2 \sim 0,6$).

Корреляционный анализ показал, что повышение содержания гумуса сопровождается увеличением концентрации Pb, Cu, Zn и Cd ($R_s = 0,6–0,8$) и их подвижности ($R_s = 0,6–0,8$). Однако попытки выявить функциональную зависимость данных показателей с использованием основных типов линий тренда на графиках не позволили получить коэффициент аппроксимации более 0,3–0,4.

Выявлена статистически значимая корреляция между валовым содержанием менее подвижных ХЭ и концентрацией их прочно связанных форм (для Fe и Zn – зависимость близка к функциональной, $R_s > 0,95$), а у более подвижных – с концентрацией непрочно связанных форм. Для форм соединений ХЭ, присутствующих в почве в незначительных количествах (обменные соединения Cu,

комплексные соединения Mn и др. – см. рис. 3), взаимосвязей с другими рассматриваемыми параметрами обнаружено не было.

Регрессионный анализ выявил линейную зависимость между валовым содержанием и количеством прочно связанных форм соединений Co, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn ($R^2 = 0,85–0,99$). Подобная зависимость отсутствует у Pb (из-за его высокой подвижности) и Cd (вероятно, из-за слабой вариабельности валового содержания – 0,30–0,46 мг/кг). Более слабая зависимость выявлена для непрочно связанных форм самых подвижных элементов – специфически сорбированной формы Mn ($R^2 \sim 0,7$), комплексной и специфически сорбированной форм Cu ($R^2 \sim 0,5–0,7$) и всех непрочно связанных форм Pb ($R^2 \sim 0,6–0,8$).

Полученные данные хорошо соотносятся с результатами более ранних исследований [Экогеохимия ..., 1996; Ильин, Сысо, 2001; Сысо, 2007] и позволяют сделать вывод об отсутствии увеличения загрязнения ХЭ почв региона, что вполне соответствует современным тенденциям снижения глобального загрязнения почв ТМ.

Глава 5. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

5.1. Биогеохимическая характеристика дикорастущих травянистых лекарственных растений юго-востока Западной Сибири

В большинстве изученных видов растений их надземные части оказались близки по элементному химическому составу. Между растениями фоновых и антропогенно преобразованных территорий не было обнаружено статистически значимых отличий (Таблица 6).

Выявлено, что для растений региона характерно очень низкое содержание Be, Yb ($n \times 10^{-2}–n \times 10^{-1}$); низкое и пониженное – Co, Ga, Sc ($n \times 10^{-1}$), Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, V, Y, Zr ($n \times 10^{-1}–n \times 10^0$); среднее и повышенное – B, Ba, Cu, Mn, Ti, Zn ($n \times 10^0–n \times 10^1$), Fe, Na, Sr ($n \times 10^1–n \times 10^2$); высокое и очень высокое – Al, Mg, P, Si ($n \times 10^2–n \times 10^3$), Ca, K ($n \times 10^3–n \times 10^4$).

Установлено, что *P. major* проявляет себя как вид-концентратор по отношению к Ca, Ba и Sr – листья растения накапливают 17000–43000, 100–300 и 100–400 мг/кг соответственно. Данное явление подтверждается и высокими значениями коэффициентов Ккб, А_x и В_x (см. далее).

В отдельных образцах *H. perforatum* отмечаются высокие концентрации Cd (до 1,7 мг/кг), однако встречаются пробы и с относительно низким количеством – 0,4–0,5 мг/кг, что связано, по-видимому, с невысоким содержанием и слабой подвижностью Cd в почвах юго-востока Западной Сибири. Данный вид относят к концентраторам/гиперконцентраторам Cd [Schneider et al., 2002; Ловкова и др., 2014; Badea, 2015], однако, по определению [Van der Ent et al., 2013], для Cd номинальное пороговое значение составляет 100 мг/кг, и при более подробном изучении вышеуказанных публикаций возникают сомнения в подобных характеристиках *H. perforatum*.

Повышенное содержание ряда исследованных ХЭ, обнаруженное в надземной части *A. sieversiana* и *U. cannabina* [Сиромля, 2018] – видах с характерными специфическими анатомо-морфологическими особенностями (растения густо опушены длинными мягкими волосками [Конспект..., 2005]), вызвано их фолиарным поступлением (данное явление будет подробно рассмотрено несколько позже).

Таблица 6 – Содержание химических элементов в дикорастущих травянистых лекарственных растениях юго-востока Западной Сибири

ХЭ	Надземная часть, мг/кг		Подземная часть, мг/кг		Ккб	
	Med	ДИ	Med	ДИ	Med	ДИ
Al	350	100–1300	2150	560–7070	6,8	1,3–28,9
B	26	12–50	14	7–27	0,7	0,2–1,0
Ba	27	10–70	44	14–186	1,8	1,0–4,4
Be	0,05	0,02–0,13	0,07	0,02–0,21	1,5	1,0–4,2
Ca	11300	5400–23200	7400	3200–16600	0,7	0,2–1,0
Cd	0,33	0,07–0,91	0,11	0,02–0,45	0,3	0,1–0,8
Co	0,31	0,12–0,82	0,39	0,12–1,33	1,5	0,4–6,1
Cr	0,33	0,06–1,65	2,00	0,55–7,54	9,9	1,3–64,4
Cu	10	4–28	14	4–43	1,4	1,0–3,4
Fe	190	60–610	850	210–3100	5,3	1,0–28,6
Ga	0,21	0,09–0,47	0,41	0,15–1,03	2,1	1,0–5,9
K	28700	9900–68600	14100	3800–41600	0,5	0,2–1,0
Mg	2450	1070–5620	1380	550–3400	0,7	0,3–1,9
Mn	26	8–100	43	10–182	2,1	1,0–6,8
Mo	1,1	0,2–4,4	0,6	0,1–2,4	0,6	0,1–2,6
Na	200	55–770	1100	180–7060	5,6	1,1–26,7
Ni	1,5	0,6–4,3	2,6	0,9–8,2	2,0	1,0–5,3
P	3000	1260–7060	1570	380–5050	0,6	0,2–1,0
Pb	0,47	0,18–1,26	0,66	0,16–3,17	1,7	1,0–4,5
Sc	0,14	0,03–0,51	0,34	0,08–1,19	2,2	1,0–6,4
Si	1600	600–4600	5300	1250–18200	3,9	1,0–17,3
Sr	61	23–150	70	24–190	1,1	0,3–3,7
Ti	18	6–56	70	14–300	4,1	1,0–19,5
V	0,83	0,29–2,36	2,45	0,73–8,13	3,2	1,0–14,1
Y	0,40	0,13–1,21	0,89	0,23–3,14	2,1	1,0–6,
Yb	0,04	0,02–0,11	0,08	0,03–0,25	1,9	1,0–5,9
Zn	24	9–62	25	7–76	1,4	0,5–3,9
Zr	1,9	0,8–4,3	4,0	1,1–14,3	2,4	1,0–8,0

Примечание. Ккб – коэффициент корневого барьера. Содержание Hg и As в основном ниже предела обнаружения.

При определении содержания ХЭ в экстракте 10 % HCl из золы растений, то есть их «биогенной» формы, потенциально доступной для усвоения животным и человеку, было установлено, что степень извлечения (% от валового содержания) для Ca, K, Mg, Mn и Zn составляет от 60 до 100 %, Fe – 40–100 %, Cu, Na, Ni и Pb – 20–100 %, Cd – 5–60%, Sr – 5–20 %.

Из-за высокой внутривидовой вариабельности содержания ХЭ в изученных растениях, произрастающих в разных экотопах на фоновых и антропогенно преобразованных территориях, статистически значимые отличия в элементном химическом составе подземной части выявлены лишь для *P. major*. Причиной, вероятно, являются различные типы корневых систем – мочковатая у *P. major* и стержневая у всех остальных исследованных видов растений. Повышенное со-

держение ХЭ в *P. major* может быть связано с физиологическими особенностями строения и функционирования мочковатой корневой системы, ее расположением в верхнем почвенном горизонте, более обогащенном ХЭ по сравнению с нижележащими (особенно в условиях антропогенного воздействия). Однако более существенным может быть то, что общая площадь поверхности мелких корней существенно выше, чем у крупного стержневого корня. При отмывании корней на первых остается больше почвенных частиц, что подтверждает общая зольность подземной части растений – около 14 % у *P. major* и 6–8 % у остальных исследованных видов.

По интенсивности накопления в подземной и надземной биомассе ХЭ можно разделить на три группы: 1) преимущественно содержащиеся в надземной части растений – В, Са, Cd, К, Р ($K_{cb} < 1$); 2) нестабильно накапливающиеся ХЭ – Со, Mg, Mo, Sr, Zn ($0,1 < K_{cb} < 6,1$); 3) преимущественно находящиеся в подземной части растений – Ba, Be, Cu, Ga, Mn, Ni, Pb, Sc, Y, Yb, Zr ($1 < K_{cb} < n$) и Al, Cr, Fe, Na, Si, Ti, V ($1 < K_{cb} < n \times 10$ – вероятно, часть данных ХЭ, являющихся макроэлементами почвы, не входит в состав растений, а содержится в микрочастицах на поверхности корней и корневищ). Видовые особенности, связанные с K_{cb} , отмечаются у *P. major* (0,4–2,0 для Ba, что подтверждает концентрирование данного элемента) и *H. perforatum* (менее 1 для Mn и Zn, то есть они накапливаются в надземных частях растений наряду с Cd). $K_{cb} < 1$ у многих исследованных ХЭ для *A. sieversiana* и *U. cannabina* подтверждает значительную запыленность их наземных частей и указывает на внекорневое поступление значительной доли этих элементов.

Данные о содержании ХЭ в растениях не дают возможности оценить интенсивность их поглощения из почвы, для этих целей используют различные биогеохимические коэффициенты [Перельман, Касимов, 2000; Добровольский, 2003]. По величине коэффициента биологического поглощения A_x традиционно выделяют ХЭ «биологического накопления» ($A_x > 1$) и «биологического захвата» ($A_x < 1$), подразделяя их на 4 группы. Рассчитанные коэффициенты A_x в целом укладываются в общую градацию, хотя наблюдается значительная вариабельность полученных результатов, а интенсивность накопления некоторых ХЭ несколько ниже (Рисунок 5).

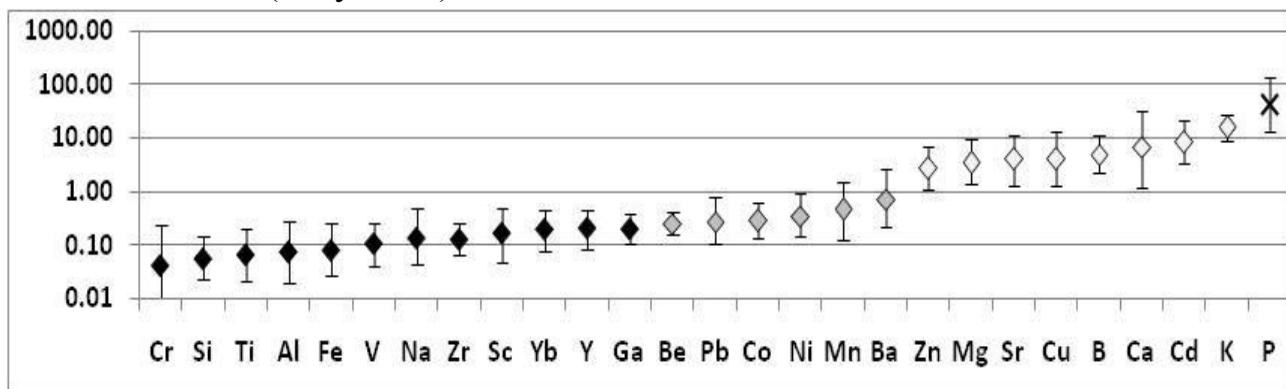


Рисунок 5 – Коэффициенты биологического поглощения A_x ХЭ травянистыми дикорастущими растениями юго-востока Западной Сибири (Мед и ДИ; черный ромб – элементы очень слабого и слабого захвата, серый – среднего накопления и интенсивного захвата, белый – среднего и интенсивного накопления, крестик – очень интенсивного накопления)

Интересно отметить, что для группы элементов с Ккб < 1 характерны наиболее высокие значения A_x . Видовые особенности проявляются у отмеченных ранее *P. major* (A_x изменяется в диапазоне 2–6 для Ba и 4–16 для Sr, что явно выше средних значений) и *H. perforatum* (1,1–2,4 для Ni, 4–18 для Zn и 20–50 для Cd).

Коэффициент A_x отражает потенциальную доступность XЭ. Для характеристики степени использования растениями подвижных форм XЭ, содержащихся в почве, были рассчитаны коэффициенты биогеохимической подвижности B_x . Их значения (Рисунок 6А) также широко варьировали, но при этом статистически значимо отличались у растений, произрастающих на антропогенно загрязненных территориях, в почвах которых была повышена подвижность Cd, Pb и Zn. В данном случае коэффициенты B_x были намного ниже средних значений (0,02–0,03 для Pb, менее 1 для Cd и Zn), что подтверждает способность растений защищаться от избыточного количества ТМ в окружающей среде. Концентрирующие способности по отношению к Ca (max B_x – 18) и Sr (max B_x – 30) проявились у *P. major* и у *U. cannabina*.

Для расчета коэффициента B_x нет четких методических указаний рекомендуемого экстрагента, поэтому используют разные, в том числе 1 н HCl [Ловкова и др., 2014]. Для 8 видов растений, совпадающих в нашем исследовании и в вышеуказанной работе, были проведены аналогичные расчеты по 1 н HCl, сравнение результатов представлено на Рисунке 6Б. Оно показало, что накопление Pb, Cr, Co, Mn, Ni растениями довольно близкое, но B_x для Zn и Cu в условиях юго-востока Западной Сибири в целом выше. Подтвердились отмеченные ранее региональные отличия в поведении Sr [Syso et al., 2016; Загурская, Сиромля, 2018] и селективное концентрирование Sr растениями *P. major* и *U. cannabina*.

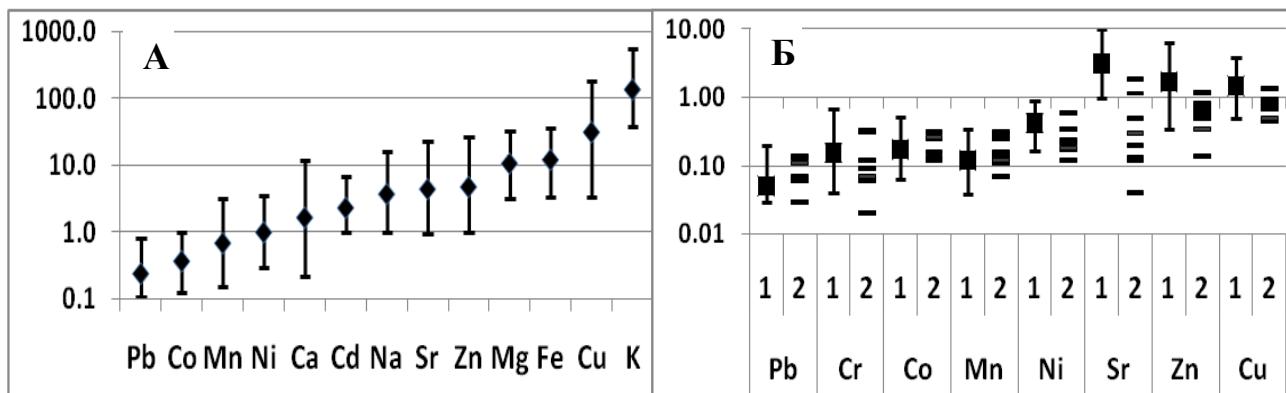


Рисунок 6 – Коэффициенты биологического накопления B_x : А – травянистые дикорастущие растения юго-востока Западной Сибири (Med и ДИ; экстрагент – NH₄Ac); Б – юго-восток Западной Сибири (1) и ВИЛАР, г. Москва [Ловкова и др., 2014] (2) (экстрагент – 1 н HCl)

При сравнении коэффициентов B_x , рассчитанных для растений юго-востока Западной Сибири с использованием различных экстрагентов (рис. 6А и 6Б), проявляется значительная разница между ними – в разы и даже на порядок: при применении более «сильного» экстрагента значения коэффициентов B_x значительно ниже. Это серьезный недостаток данного показателя, поскольку сравнение экспериментальных данных с литературными будет корректным лишь при одинаковых используемых экстрагентах [Сиромля, 2015].

В целом, проведенные исследования показали, что статистически значимые отличия в элементном химическом составе растений фоновых и антропогенных территорий юго-востока Западной Сибири практически отсутствуют, обнаруживаясь лишь для отдельных элементов и на уровне единичных видов, что позволяет сделать вывод о благоприятной экологической обстановке в регионе. Расчет биогеохимических коэффициентов подтвердил способности растительных организмов защищаться от избыточного количества ТМ в окружающей среде за счет снижения интенсивности их накопления и действия барьерных механизмов, а также показал возрастание депонирующей роли корневой системы при увеличении техногенной нагрузки.

5.2. Фолиарное поступление химических элементов в растения

Внекорневое поступление ХЭ в растения может оказать серьезное влияние на элементный химический состав, особенно у видов со специфическими морфолого-анатомическими особенностями. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, для *A. sieversiana* и *U. cannabina* выявлено повышенное содержание ряда ХЭ. Было установлено [Сиромля, Мяделец, 2015; Сиромля, 2018], что существенная часть образцов данных видов растений не соответствовала требованиям ГФ по общей зольности и остатку золы, нерастворимой в 10 % HCl, то есть характеризовалась значительной запыленностью. При сравнении концентрации ХЭ в растительных образцах, соответствующих («чистых») и несоответствующих («запыленных») вышеуказанным требованиям, была выявлена статистически значимая разница (Рисунок 7).

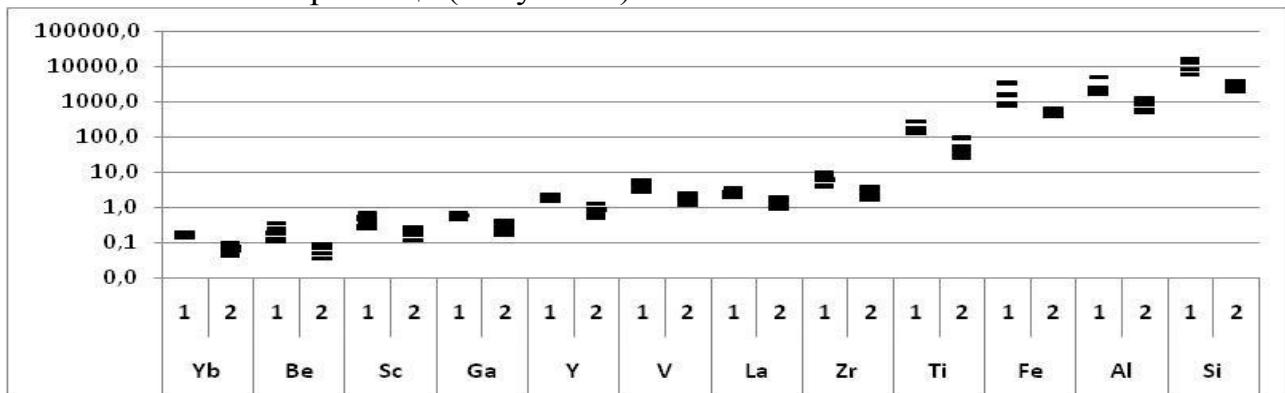


Рисунок 7 – Валовое содержание ХЭ в надземной части *A. sieversiana*, мг/кг
(1 – «запыленные», 2 – «чистые» образцы) [Сиромля, 2018]

Проведенный анализ выявил статистически значимые корреляционные зависимости между концентрацией ХЭ и содержанием остатка золы, нерастворимого в 10 % HCl – показателем, нормируемым в фармакопейных исследованиях и позволяющим оценить долю примесей минерального происхождения (Рисунок 8). У *A. sieversiana* корреляционная зависимость выражена сильнее, чем у *U. cannabina*, и проявляется для большего числа ХЭ, а между «чистыми» и «запыленными» образцами выявлена статистически значимая разница в содержании Yb, Be, Sc, Ga, Y, V, Zn, Ti, Fe, Al, Si [Сиромля, Мяделец, 2015]. Следует отметить, что запыленность всех исследованных видов растений практически не оказывает влияния на концентрацию в них биофильных элементов – K, P, Mg, Ca (его близких аналогов Sr и Ba), B, Cu, Zn.

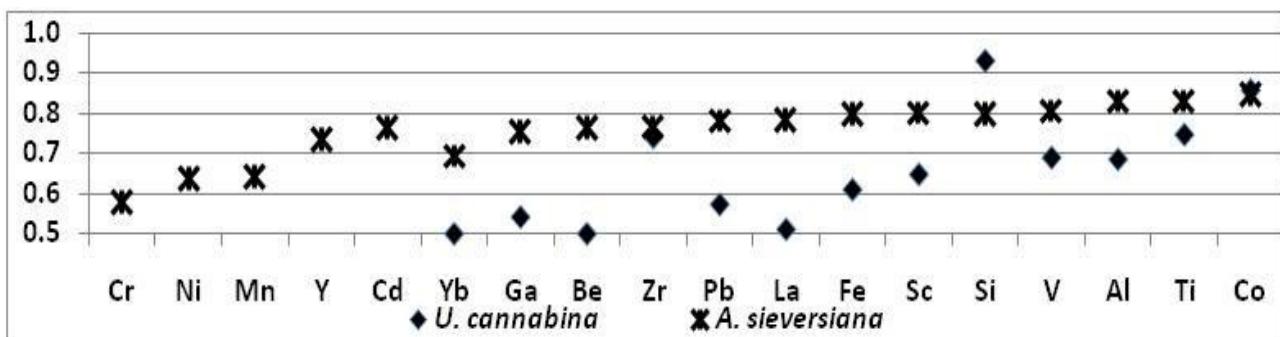


Рисунок 8 – Коэффициенты корреляции R_s между валовым содержанием в растениях ХЭ и остатком золы, нерастворимой в 10 % HCl

Полученные результаты показывают, что существенная часть ХЭ может содержаться не в растительных тканях, а в мелкодисперсных минеральных частицах, осевших на их поверхности. Это подтверждается и уменьшением степени перехода ХЭ в солянокислые экстракты при увеличении запыленности растений – так, например, из *U. cannabina* извлекается всего 5–15 % Cd, 5–30 % Na, 30–50 % Fe и других элементов. У запыленных растений также снижаются значения Ккб (зачастую до значений меньше 1) и повышаются коэффициенты B_x (особенно для Fe, Mn, Ni, Pb).

Помимо зависимостей, выявленных для *A. sieversiana* и *U. cannabina*, влияние мелкодисперсных частиц атмосферных аэрозолей на содержание ХЭ в растениях было исследовано на примере листьев *P. tremula* и *P. alba*.

Наши исследования показали, что повышенная запыленность листьев *P. tremula*, произрастающих на незагрязненных почвах, связана с их гранулометрическим составом – тяжелые суглинки фоновых территорий и песчаные сильнощебнистые эмбриоземы техногенных ландшафтов [Zagurskaya et al., 2018]. В «запыленных» листьях концентрация ряда ХЭ была статистически значимо выше (Рисунок 9), коэффициенты корреляции R_s между их содержанием и зольностью составили 0,75–0,93.

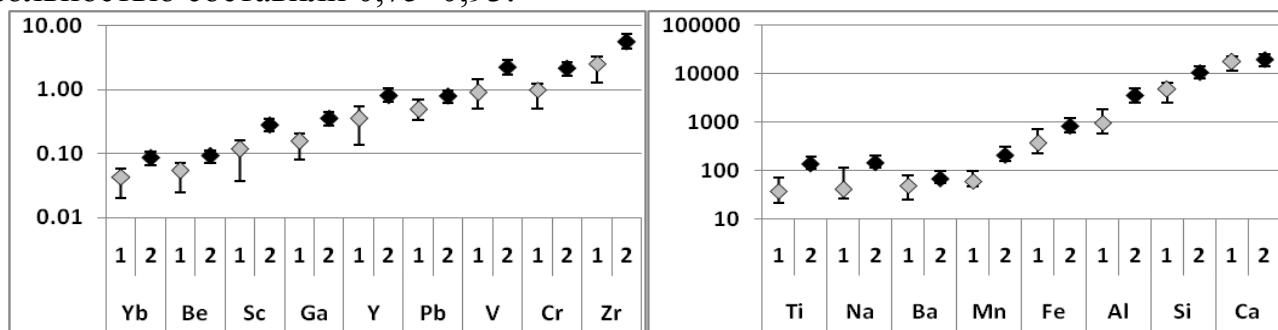


Рисунок 9 – Статистически значимо различающееся содержание ХЭ в листьях *P. tremula* антропогенно преобразованных (1) и фоновых (2) территорий, мг/кг

При исследовании листьев *P. alba* анализировали не только золу растений, но и нерастворимый остаток после ее кислотного разложения [Сиромля, Худяев, Сысо, 2015]. Было выявлено, что значительная часть ХЭ находится в кислотоустойчивой форме химических соединений, характерных для оседающих на листьях растений мелкодисперсных химически стойких природных и техногенных веществ. Параллельное определение содержания ХЭ в основных

гранулометрических фракциях почв показало, что их концентрация в минеральных частицах размером <10 мкм может быть на порядок выше, чем в почве в целом [Сиромля, Худяев, Сысо, 2015]. Это свидетельствует о том, что в условиях пылевого загрязнения атмосферы фолиарное поступление ХЭ в растения играет весьма существенную роль, причем значительная часть элементов может содержаться не в растительных тканях, а в мелкодисперсных почвенных частицах, обогащенных ХЭ и оседающих на их поверхности. В подобных случаях ХЭ будут оказывать слабое влияние на жизнедеятельность растений, экологическую безопасность и минеральную полноценность продукции.

5.3. Содержание химических элементов в растительных экстрактах

На степень перехода ХЭ в лекарственные формы оказывает влияние широкий спектр различных факторов, что обуславливает необходимость стандартизации методик приготовления экстрактов для определения в них ХЭ, отсутствующих в настоящее время в ГФ. Так, например, проведенные исследования показали, что изменение соотношения сырье/вода (1 к 20 вместо 1 к 10) при приготовлении отваров *P. major* (при прочих равных условиях) в 3–5 раз увеличивает выход в экстрактии многих ХЭ [Сиромля, 2015].

Исследование экстрактов дикорастущих травянистых лекарственных растений выявило несколько общих закономерностей: 1) доля ХЭ, переходящих из ЛРС в экстракти, значительно варьирует даже внутри одного вида; 2) общей тенденцией можно считать максимальную степень извлечения макроэлементов и минимальную – Fe и Sr; 3) исследованные ХЭ экстрагируются водой в большей степени, чем водно-спиртовыми растворами (в 1,2–12 раз); 4) отвары могут служить дополнительным источником ряда жизненно необходимых ХЭ; 5) по содержанию наиболее токсичных ТМ настойки могут представлять большую экологическую опасность по сравнению с отварами; 6) из запыленных растений с повышенной зольностью и более высоким содержанием нерастворимого в 10 % HCl остатка золы извлекается меньшая доля ХЭ вне зависимости от природы экстрагента.

В то же время обнаружены и значительные отличия в экстрагируемости отдельных ХЭ из разных видов растений. Так, например, из *H. perforatum*, активно накапливающего Cd и содержащего повышенные его количества, максимальная степень извлечения Cd в отвары не превышала 23 %, а в настойки – 5 % от валового содержания [Сиромля и др., 2015], что может быть связано с образованием физиологически неактивных комплексов [Серегин, 2001]. При этом весьма высокой оказалась степень извлечения Pb и Ni, причем как в отвары, так и в настойки. А вот при исследовании экстрактов *P. major* и *A. sieversiana* Pb в отварах практически не обнаруживался, хотя в значительной степени переходил в настойки. В отвары *P. major* извлекалось до 90 % макроэлементов, а в отвары *A. sieversiana* – не более 40 % от валового содержания [Сиромля, Мяделец, 2015].

Таким образом, при исследовании элементного химического состава растений нельзя ограничиваться определением только валового содержания ХЭ, поскольку в доступных формах может содержаться лишь их некоторая часть. Для адекватной оценки поступления ХЭ в организм из ЛРС необходимо анализировать их концентрацию непосредственно в лекарственных препаратах.

Для более подробного изучения качественных и количественных особенностей перехода ХЭ в различные экстракты была разработана схема последовательного фракционирования, аналогичная методикам, применяющимся при определении форм соединений ХЭ в почвах. Ее базовым принципом является поочередная экстракция из одной навески, начиная с самого «слабого» экстрагента и заканчивая наиболее «сильным» (см. таблицу 3). Резкие отличия в экстрагируемости Cd и Pb в водную фракцию по сравнению с обычными отварами потребовали проведения второго варианта экстрагирования, при котором I фракцией выделялась водная, II – водно-спиртовая, далее – по схеме.

Для исследования в выборку были включены образцы листьев *P. major*, валовое содержание ХЭ в которых было весьма близким, однако количество некоторых извлекаемых ХЭ в значительной степени варьировало даже в такой однородной выборке [Сиромля, Лебедева, 2017]. На Рисунке 10 представлено среднее относительное содержание форм соединений ХЭ во фракциях.

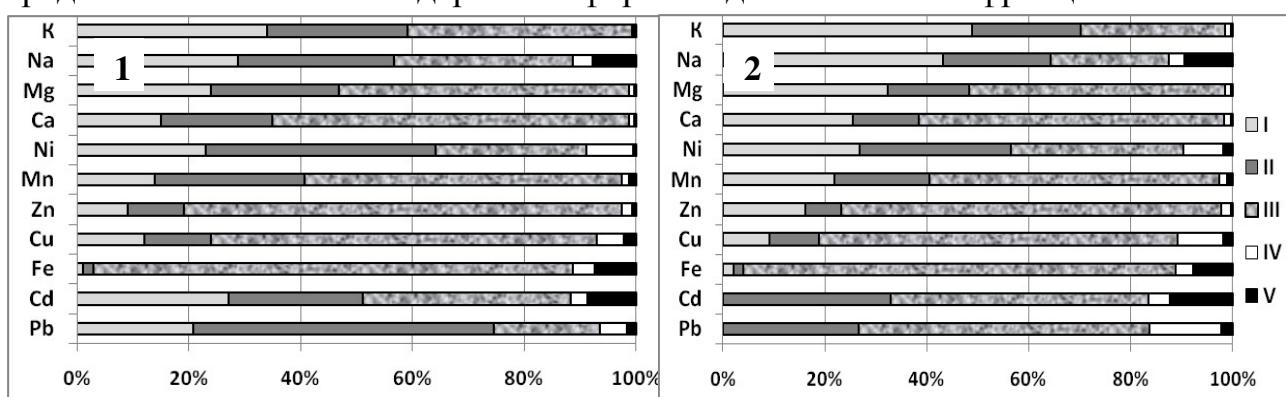


Рисунок 10 – Относительное содержание форм соединений ХЭ в листьях *P. major*, %
(1 вариант – I – водно-спиртовая, II – водная фракция; 2 вариант – обратный порядок;
III – солянокислая, IV – кислотная, V – силикатная)

Чрезвычайно резкие отличия проявились при экстракции Cd и Pb. После обработки ЛРС водно-спиртовым раствором во II водную фракцию извлекалось около 25 % Cd и 50 % Pb, хотя при приготовлении отваров из нативного сырья *P. major* данные элементы в вытяжку практически не переходили. Данное явление обусловлено, скорее всего, сложными биохимическими процессами, и требует дальнейшего изучения.

Для остальных исследованных ХЭ порядок выделения водной и водно-спиртовой фракции таких существенных различий не вызвал, хотя при втором варианте экстрагирования степень извлечения макроэлементов в отвары была несколько выше. Третья фракция, экстрагируемая 10 % HCl, извлекала более 50 % всех исследованных ХЭ (кроме K и Na), в сумме же первые три фракции составляли более 80–90 % от их общего содержания.

IV и V фракции лишь условно можно рассматривать как «ХЭ, содержащиеся в растениях», поскольку в действительности элементы содержатся в нерастворимых остатках, то есть в минеральных примесях, что уже неоднократно отмечалось в предыдущих разделах. Среди исследованных ХЭ в данных фракциях содержится 10–18 % Cu, Ni, Pb, Cd, Fe и Na, причем у последних трех элементов преобладает форма соединений, нерастворимых в смеси концентрированных кислот (связанных с силикатами). Это в очередной раз подтверждает наличие педогенных частиц, относительно прочно связанных с поверхностью растений.

Глава 6. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СТАТУС ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

6.1. Влияние уровня антропогенной нагрузки на биогеохимическую характеристику генетически однородных растений

Выявлено, что у генетически и фенологически однородного ЛРС *H. perforatum*, выращиваемого в ботанических садах на территориях, отличающихся уровнем антропогенной нагрузки, вариабельность содержания ХЭ в надземных частях растений отдельного опытного участка могла достигать более 60 %, в связи с чем статистически значимые отличия в элементном химическом составе растений проявлялись лишь в редких случаях для отдельных элементов [Загурская и др., 2013; Сиромля, Загурская, 2014, 2019].

Вследствие анатомо-морфологических особенностей *L. quinquelobatus*, в его элементном химическом составе четко прослеживалось влияние фолиарного пути поступления ХЭ. Наиболее высокое валовое содержание Ga, Fe, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn, Zr было обнаружено не в растениях, произрастающих на территории с наибольшей антропогенной нагрузкой (г. Кемерово), а в наиболее запыленных образцах (г. Новосибирск) – количество золы, нерастворимой в 10 % HCl, в них было в 2–4 раза выше, а содержание Si и Cr/Ni-отношение в 2 раза больше, чем в растениях других ботанических садов [Загурская, Сиромля, 2018]. Таким образом, поверхностное загрязнение растений мелкодисперсными минеральными частицами различной природы может существенно увеличивать валовое содержание в них многих ХЭ, значительно исказить экологические представления о доступности элементов из почв и затруднить корректную оценку гигиенической безопасности и минеральной полноценности растительного сырья.

Оценка доступности ХЭ показала, что наиболее прочно связанными и, как следствие, наименее доступными живым организмам, являются элементы в самом запыленном ЛРС *L. quinquelobatus*, причем экстрагируемость различных ХЭ существенно отличается (Рисунок 11). Для *H. perforatum* были получены сходные результаты, с еще более значительным варьированием степени извлечения.

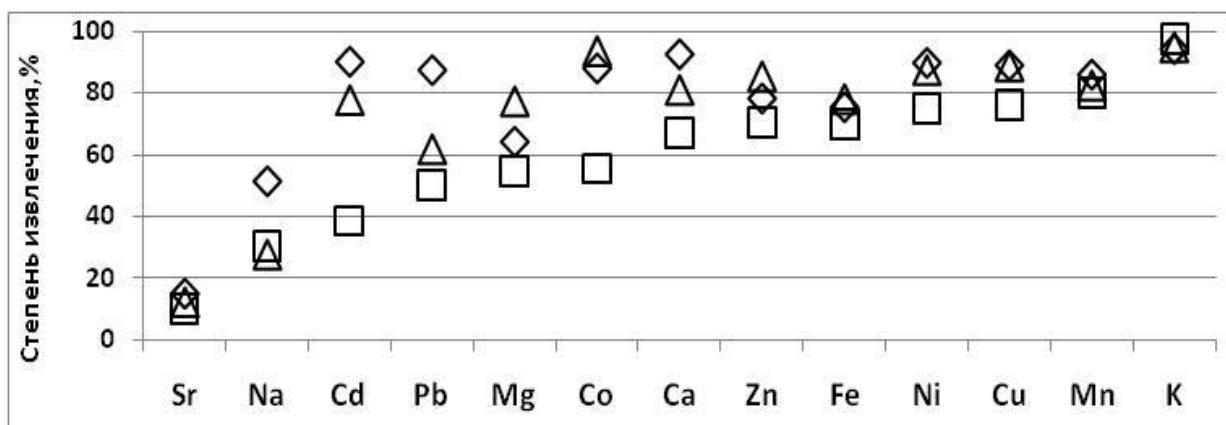


Рисунок 11 – Степень извлечения ХЭ из ЛРС *L. quinquelobatus* при экстракции 10 % HCl, % от валового содержания (ромб – г. Кемерово, квадрат – г. Новосибирск, треугольник – с. Камлак, Республика Алтай)

6.2. Влияние автотранспортной нагрузки на содержание и подвижность химических элементов в почвах и растениях

Изучение влияния автомагистралей на статус форм соединений ХЭ в почвах и растениях показало, что из исследованных элементов при удалении от автотрассы на 35–75 % снижается концентрация подвижных форм соединений Cu, Zn ($R_s = 0,6\text{--}0,7$), Cd, Pb ($R_s = 0,8\text{--}0,9$), резкой границей является расстояние 25–50 м [Siromlya, 2011].

Для исключения влияния минеральной пыли на элементный химический состав растений половина проб *P. major* была вымыта, а концентрацию ХЭ определяли в экстрактах 10 % HCl. Исследования показали, что все образцы соответствовали требованиям ГФ по количеству общей золы, при этом зависимость от расстояния до автотрассы не прослеживалась. По содержанию остатка золы, нерастворимой в 10 % HCl, требованиям ГФ удовлетворяли пробы, собранные на расстоянии более 50 м от автомагистрали. Была выявлена обратная корреляционная зависимость средней силы между данным показателем и расстоянием от автотрассы [Siromlya, 2011]. Оба параметра статистически значимо отличались лишь у вымытых и немытых образцов, собранных на расстоянии 10 м, то есть даже тщательная промывка удаляла с растительной поверхности лишь небольшое количество мелкодисперсных минеральных частиц. Содержание ХЭ в вымытых листьях *P. major* снижалось в среднем на 10–15 % (не более 25%).

В немытых листьях *P. major* в более благоприятных экологических условиях проявлялась тенденция к увеличению концентрации K, Mg, Sr, при этом содержание Cu, Li, Mn, Na, Pb, Zn в среднем изменялось относительно слабо, а количество Ca, Cd, Fe снижалось с уменьшением уровня автотранспортной нагрузки (Рисунок 12), хотя статистическая значимость выявленных отличий в основном оставалась недоказанной (по причине уже отмеченной ранее высокой вариабельности).



Рисунок 12 – Изменение среднего содержания «биогенной» формы ХЭ в листьях *P. major* (по оси ординат – % от количества ХЭ в 10 м от автотрассы)

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о слабом экологическом воздействии автомагистралей на почвы и растения *P. major*, проявляющемся лишь на расстоянии до 50 м.

6.3. Влияние техногенного преобразования экотопов на накопление и распределение химических элементов в органах *Padis avium* Mill.

Элементный химический состав побегов *P. avium* (плодов, листьев и одревесневших стеблей) в экотопах с различной степенью техногенной нагрузки статистически значимо не различался. Концентрации большинства исследованных ХЭ в органах *P. avium* снижались в ряду листья > стебли > плоды, причем разница между листьями и плодами могла составлять более одного порядка (для Al, Mn, Fe, Cr, V). Это связано, вероятно, с повышенной запыленностью листовых пластинок и значительным вкладом в содержание ХЭ мелкодисперсных почвенных частиц – показатели зольности листьев составляют около 14 % (при 5 % у стеблей и 4 % у плодов), а содержание Si примерно в 10 раз больше, чем в стеблях, и в 35 раз выше, чем в плодах.

При рассмотрении не только средних значений, но и всего диапазона встречающихся концентраций ХЭ в отдельных органах *P. avium*, весьма четко прослеживается как относительно стабильное содержание ХЭ (в основном макроэлементов и биофилов – Ca, K, Mg, P, B, Cu, Zn), так и их высокая вариабельность, в основном у «почвенных элементов», т.е. зачастую связанных с почвенными частицами – Al, Cr, Fe, Mn, Na, Sc, Si, Ti. Такие элементы будут характеризоваться низкой биологической доступностью, что необходимо принимать во внимание при исследовании и оценке экологического состояния древесных растений, особенно при использовании их в качестве индикаторов.

6.4. Влияние биопрепаратов на элементный химический состав газонных почв и растений

При изучении влияния биопрепаратов в почвах обнаружено уменьшение степени варьирования содержания подвижных форм соединений ХЭ, что может оказывать положительное влияние на стабильность биомассы и химического состава растений; статистически значимо снижалась концентрации Ni, Fe, Mn, а особенно – Pb и Cu, имеющих высокое сродство к органическому веществу, [Лебедева и др., 2017]. В растениях *P. pratensis* биопрепараты не вызвали статистически значимых изменений элементного химического состава. В отдельных образцах был отмечен дефицит Zn и избыточное содержание Fe, Si, Mo, Cr и Ni. В течение вегетационного периода в растениях снизилась концентрация K и увеличилось содержание Al, Be, Co, Cr, Fe, Ga, Ni, Pb, Sc, Sn, Ti, V, Yb, Zn, Zr [Лебедев и др., 2018].

Вероятно, относительно низкое содержание подвижных форм соединений ХЭ в почвах газонов не позволило оценить действие биопрепаратов в полной мере и, возможно, на загрязненных почвах их влияние будет проявляться сильнее.

6.5. Влияние контрастных геохимических условий на внутривидовую изменчивость и элементный химический состав *Lonicera caerulea* L. s. l.

Определен широкий диапазон изменчивости содержания ХЭ в органах *L. caerulea* в пределах ее южно-таежной равнинной популяции, связанный с неоднородностью химического состава почв. Произрастание данного вида часто приурочено к микрозападинам, в которых отмечается близкое залегание пород, содержащих карбонаты, что определяет формирование дерново-грунтово-

глеевых насыщенных почв, отличающихся повышенным рН (до 5,8), высокой концентрацией подвижной формы Ca, Mg, Sr и Na и низкой – Fe [Боярских и др., 2016]. На Горном Алтае в растениях *L. caerulea* на ультраосновных породах наблюдается статистически значимое снижение содержания Ca, K, Fe и Sr и увеличение концентрации Mg и Ni по сравнению с популяциями на кислых, карбонатных и основных породах.

В листьях более интенсивно – в 2–3 раза и более по сравнению со стеблями – накапливаются макроэлементы Ca, Mg, K, P и Si; значительно выше содержание B, Ga, Mo, Ni, Sr и Zr, ниже – Al, Mn и Zn. Распределение остальных ХЭ по органам растений значительно варьирует в зависимости от места произрастания и погодных условий. К видоспецифичной особенности *L. caerulea* можно отнести интенсивное накопление Cu и Zn [Боярских и др., 2016, 2017, 2018].

Таким образом, рассмотренное на примере отдельных видов растений влияние на содержание, распределение и доступность в них ХЭ различных антропогенных и природных факторов показало, что высокая вариабельность элементного химического состава растений затрудняет выявление четких статистически значимых различий и зависимостей, зачастую можно говорить лишь о тенденциях.

Глава 7. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

На несовершенство отечественных гигиенических нормативов оценки загрязнения почв указывали многие ученые [Водяницкий, 2011; Ильин, 2012; Сысо, 2015; Сиромля, 2017 и др.]. Наблюданное превышение ОДК As (по ГН 2.1.7.2511-09) во всех исследованных почвах не является «мышьяковым загрязнением», так как в Западной Сибири высокое содержание As имеет природное происхождение (причем в почве преобладают его малоподвижные формы [Ильин, Конарбаева, 1995]). В изученных супесчаных почвах, оцениваемых по самым жестким критериям, выявлено превышение значений ОДК по Ni и Zn, но концентрации их подвижной формы были при этом ниже ПДК (по ГН 2.1.7.2041-06) [Сиромля, 2017] (Рисунок 13), что позволяет сделать вывод о экологической безопасности исследованных антропогенно преобразованных почв.

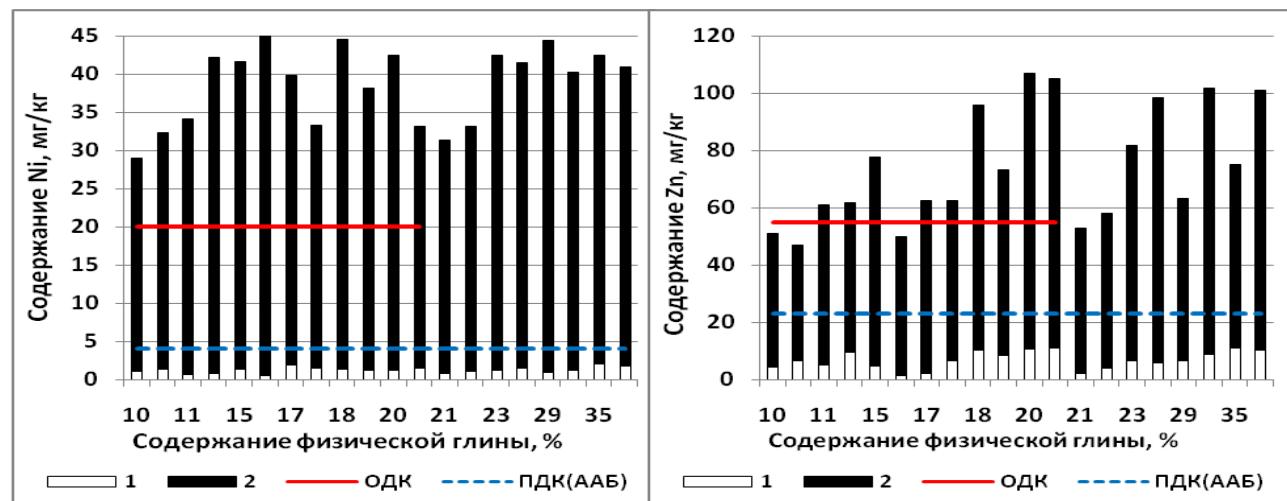


Рисунок 13 – Превышение ОДК Ni и Zn в супесчаных почвах юго-востока Западной Сибири (1 – подвижная форма (NH_4Ac), 2 – разность между подвижной формой и валовым содержанием) [Сиромля, 2017]

В загрязненных почвах, где выявлено превышение ПДК подвижных форм для Pb и Zn, но превышение ОДК по ГН 2.1.7.2511-09 наблюдается не во всех случаях, доля непрочно связанных соединений Pb составила 92–94 % от общего содержания, Zn – 61–69 %, Cd – 44–63 % [Сиромля, 2017] (Рисунок 14).

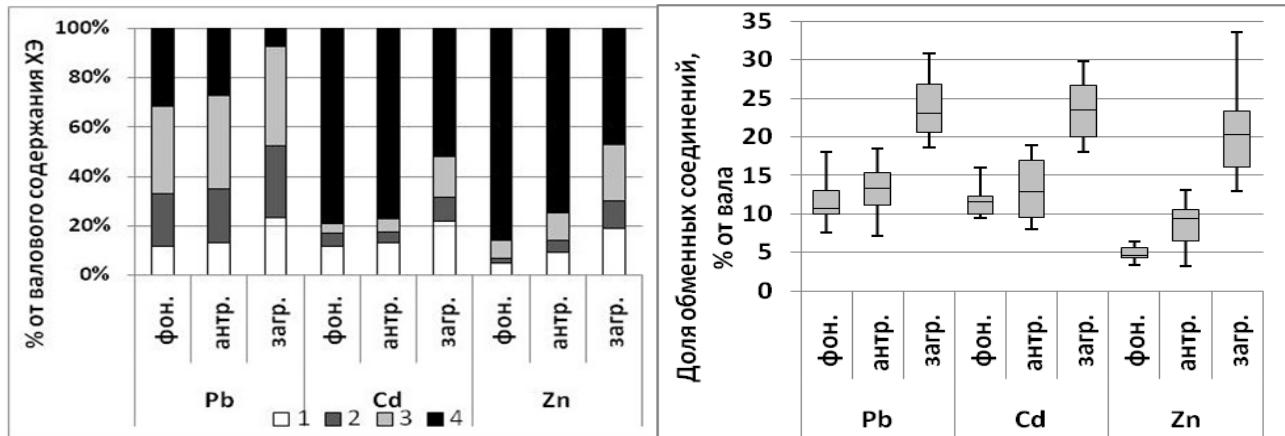


Рисунок 14 – Формы соединений ХЭ в почвах с различным уровнем антропогенной нагрузки
(1 – обменные, 2 – комплексные, 3 – специфически сорбированные, 4 – прочно связанные)
[Сиромля, 2017]

Таким образом, доля обменных (подвижных) соединений, извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8, содержание которых нормируется по ГН 2.1.7.2041-06, то есть относительная подвижность ХЭ, позволяет более четко отследить угрозу загрязнение почв подвижными соединениями ТМ, наиболее опасными их транслокацией в растения.

Сравнительный анализ данных по элементному химическому составу растений региона осложняется тем, что значения кларков некоторых ХЭ по разным литературным источникам [Романкевич, 1988; Markert, 1992; Иванов, 1994; Добровольский, 2003] могут отличаться в 3–5 и более раз, особенно для Be, Cd, Ga, Sc, Yb, Zr. Если сопоставить полученные данные о количестве ХЭ в надземной части растений юго-востока Западной Сибири с наиболее близкими между собой значениями кларков по [Романкевич, 1988] и [Добровольский, 2003], можно выделить несколько групп ХЭ. В целом соответствуют кларкам медианные значения Al, B, Ba, Cu, Fe, Ni, Zn и Zr. Медианные величины у Be, Ca, Co, Cr, Mg, Si, Ti, V и Y ниже кларков, а у Ga, K, Mo, P и Sr – выше, но при этом кларки всех перечисленных элементов в целом входят в рассчитанные диапазоны концентраций. Mn, Na и Pb содержатся в исследованных образцах в значительно меньшем количестве. Величины кларков Cd, Sc и Yb в разы и на порядки меньше, чем концентрации данных элементов в растениях региона, причем в литературе практически не встречается настолько низких значений, что вызывает определенные сомнения в их обоснованности и требует дополнительных исследований в данном направлении.

В Государственной фармакопее Российской Федерации приведены ПДК только 4 ХЭ (As, Cd, Hg и Pb), как и в СанПиН 2.3.2.1078-01 для продовольственного сырья и пищевых продуктов. Поскольку в СанПиН не нормируется содержание ХЭ именно в ЛРС, исследователи применяют различные ПДК – для

БАД на растительной основе, чая, а также сушеных овощей и фруктов. Ранее уже отмечалось [Сиромля, Мяделец, 2015], что в последнем случае зачастую выявляются «phantomные загрязнения»: содержание ХЭ в сухих овощах и фруктах оценивается в расчете на сырое вещество, при этом примечание «в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ в нем и в конечном продукте» зачастую игнорируется исследователями, что приводит к некорректным выводам о наличии загрязнения.

Проведенные исследования показали, что требованиям ГФ и СанПиН по содержанию ХЭ соответствует практически все исследованное ЛРС, кроме отдельных проб *H. perforatum* (до 1,7 мг/кг Cd).

Таким образом, содержание ХЭ в ресурсных растениях юго-востока Западной Сибири в целом находится в пределах фоновых и кларковых значений, входит в нормальные и оптимальные диапазоны, не превышает максимально допустимых уровней в кормах и нормируемых значений в ЛРС, т.е. исследованные растения региона в целом являются экологически безопасными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволили сделать нижеизложенные выводы и предложения.

ВЫВОДЫ

1. Значительное разнообразие природно-климатических и ландшафтно-геохимических условий юго-востока Западной Сибири обуславливает высокую вариабельность в содержании и распределении форм соединений химических элементов в почвах, что приводит к отсутствию статистически значимых отличий между фоновыми и антропогенно преобразованными почвами, тогда как техногенно загрязненные почвы отличаются значительным увеличением доли непрочно связанных форм соединений: Cd (44–63 % от валового содержания), Zn (61–69 %) и Pb (92–94 %).

2. Региональные особенности поведения химических элементов в почвах юго-востока Западной Сибири заключаются в преобладании прочносвязанных соединений Fe, Ni, Cd, Zn, тогда как доля непрочно связанных соединений составляет до одной трети для Co и Mn и более половины для Cu и Pb; специфически сорбированные соединения, образующие потенциально доступный запас элементов, являются основными для Fe, Cu, Zn, Ni и Pb, на долю обменных форм соединений приходится от 1–5 % (Cu, Fe) до 35–65 % (Cd, Mn), комплексные формы соединений не характерны только для Mn и Zn.

3. Значительная вариабельность (в том числе внутривидовая) содержания химических элементов в дикорастущих травянистых растениях юго-востока Западной Сибири, обусловленная высокой степенью неоднородности почвенного покрова и разнообразием биогеохимических условий региона, приводит к отсутствию статистически значимых отличий в элементном химическом составе исследованных видов растений, произрастающих как на фоновых, так и на антропогенно преобразованных территориях, а также в условиях различных экотопов; рассчитанные диапазоны содержания химических элементов несколько уже среднемировых, но в целом им соответствуют.

4. Видовая специфика выявлена для *H. perforatum* по отношению к Cd и для *P. major* по отношению к Ca, Ba и Sr, что подтверждается высоким содержанием данных элементов и значениями Ккб, А_x и В_x.

5. Растения со специфическими анатомо-морфологическими особенностями (опушение и т.п.) характеризуются более высоким содержанием большинства исследованных элементов, что вызвано повышенной запыленностью данных видов и фолиарным поступлением химических элементов, существенная часть которых может содержаться не в растительных тканях, а в мелкодисперсных минеральных частицах, осевших на их поверхности.

6. Качественная и количественная разница в характере и величине антропогенной нагрузки в основном оказывает лишь косвенное воздействие на элементный химический состав растений, увеличивая влияние фолиарного пути поступления элементов. Влияние автотранспортной нагрузки на почвенно-растительный покров проявляется только на расстоянии до 50 м от автомагистралей и не создает серьезной экологической угрозы.

7. Анализ отваров, настоек и солянокислых вытяжек выявил зависимость степени экстрагирования химических элементов от их физико-химических свойств, видовых особенностей лекарственного растительного сырья и уровня его запыленности, природы экстрагента и методики экстракции. Экстрагируемость химических элементов широко варьирует даже внутри одного вида растений, являясь наибольшей для макроэлементов и наименьшей для Fe и Sr. В водные отвары по сравнению с водно-спиртовыми настоями переходят повышенные количества элементов, а увеличение запыленности сырья значительно снижает степень экстрагируемости.

8. В рассчитанные для растений юго-востока Западной Сибири диапазоны концентраций химических элементов укладываются кларки большинства исследованных элементов, в значительно меньшем количестве содержатся в исследованных образцах Mn, Na и Pb, однако содержание Cd, Sc и Yb в разы и на порядки выше кларковых значений. В литературе практически не встречается настолько низких концентраций, соответствующих кларкам Cd, Sc и Yb, что вызывает определенные сомнения в их обоснованности и требует дополнительных исследований в данном направлении.

9. Несмотря на широкое варьирование содержания форм соединений химических элементов в почвах и растениях, обусловливающих отсутствие статистически значимых различий между фоновыми и антропогенно преобразованными объектами, полученные массивы данных позволяют оценить экологическое состояние почвенно-растительного покрова юго-востока Западной Сибири как в целом удовлетворительное; оценка качества и безопасности дикорастущих ресурсных растений региона как потенциальных источников лекарственного растительного сырья в основном показывает их соответствие требованиям ГФ и СанПиН по содержанию химических элементов.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ

1. В целях объективной экологической (санитарно-гигиенической) оценки почвенного покрова рекомендуется учитывать: 1) близость фоновых и антропогенно преобразованных почв по уровню валового содержания и количеству непрочно связанных форм соединений химических элементов, 2) отличие этих почв от техногенно загрязненных, в которых существенно выше содержание и доля непрочно связанных форм соединений тяжелых металлов, прежде всего Cd, Zn, Pb.

2. Используемые в настоящее время значения ориентировочно и предельно допустимых концентраций тяжелых металлов являются весьма несовершенными, по результатам проведенного исследования можно рекомендовать использовать показатель относительной подвижности химических элементов в почвах – в качестве индикатора угрозы избыточного поступления тяжелых металлов в пищевую цепь через растения для почв региона предлагаются следующие пороговые значения доли обменных форм соединений: более 15 % для Zn и более 20% для Cd и Pb от их валового содержания в почвах.

3. Валовое содержание химических элементов в растениях не отражает, в каких именно формах соединений элементы находятся и насколько доступными являются, поэтому более целесообразно определять и оценивать «биогенную» форму химических элементов, извлекаемых 10 % HCl. Это позволит исключить влияние запыленность при оценке минерального состава растений и точнее оценить доступность химических элементов следующим звеньям пищевой цепи.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ Web of Science, Scopus

1. **Siromlya, T.I.** On available forms of chemical compounds in soils / T.I. Siromlya // Contemporary Problems of Ecology. – 2009. – V. 2. – № 6. – P. 678-685.
2. **Siromlya, T.I.** Influence of traffic pollution on ecological state of *Plantago major* L. / T.I. Siromlya // Contemporary Problems of Ecology. – 2011. – V. 4. – № 5. – P. 499-507.
3. Syso, A.I. Elemental chemical composition of soils and plants in Western Taimyr / A.I. Syso, Y.V. Ermolov, A.S. Cherevko, **T.I. Siromlya** [et al.] // Contemporary Problems of Ecology. – 2014. – V. 7. – № 6. – C. 636-642.
4. **Siromlya, T.I.** Using SRXFA in ecological soil studies on the territory of Novosibirsk / T.I. Siromlya, S.A. Khudyaev, A.I. Syso // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2015. – V. 79. – № 1. – C. 89-93.
5. Syso A.I. Ecological and biogeochemical assessment of elemental and biochemical composition of the vegetation of anthropogenically disturbed ecosystems (based on the example of *Achillea millefolium* L.) / A.I. Syso, **T.I. Syromlya**, M.A. Myadelets, A.S. Cherevko // Contemporary Problems of Ecology. – 2016. – V. 9. – № 5. – P. 643-651.

6. Боярских, И.Г. Особенности минерального состава *Lonicera caerulea* в контрастных геохимических условиях / И.Г. Боярских, А.И. Сысо, **Т.И. Сиромля** // Химия растительного сырья. – 2018. – № 3. – С. 129-138.
7. Zagurskaya, Yu.V. Physiological and biochemical characteristics of *Populus tremula* leaves in anthropogenic disturbed habitats / Yu.V. Zagurskaya, **T.I. Siromlya**, O.V. Kotsupiy [et al.] // BIO Web Conf.: IV(VI) th All-Russia Sc.-Pr. Conf. "Prospects of Development and Challenges of Modern Botany". – 2018. –V. 11. – 00050.
8. **Siromlya, T.I.** Group composition forms of heavy metals in the anthropogenically transformed soils in the south of West Siberia / **T.I. Siromlya** // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2018. – V. 201. – 01202.
9. Загурская, Ю.В. Особенности элементного химического состава растений *Leonurus quinquelobatus* (на примере Западной Сибири) / Ю.В. Загурская, **Т.И. Сиромля** // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2018. – № 3. – С. 419-435.
10. **Сиромля, Т.И.** Элементный химический состав *Hypericum perforatum* – не нормируемые элементы / Т.И. Сиромля, Ю.В. Загурская // Химия растительного сырья. – 2019. – № 2. – С. 179-187.

Журналы из перечня ВАК

11. Зубарева, К.Э. Влияние выбросов автомобильного транспорта на элементный состав листьев подорожника большого / К.Э. Зубарева, К.В. Качкин, **Т.И. Сиромля** // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 159-164.
12. Загурская, Ю.В. Качество сырья лекарственных растений при выращивании в антропогенно нарушенных регионах Западной Сибири на примере *Hypericum perforatum* L. и *Leonurus quinquelobatus* Gilib / Ю.В. Загурская, И.И. Баяндина, **Т.И. Сиромля** [и др.] // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 141-150.
13. **Сиромля, Т.И.** Экологическое состояние лекарственных растений в условиях городской среды / Т.И. Сиромля, Ю.В. Загурская // Вопросы биологической медицинской и фармацевтической химии. – 2014. – № 4. – С. 64.
14. **Сиромля, Т.И.** Химические элементы в системе почва – листья подорожника большого на территории г. Новосибирска / Т.И. Сиромля, М.А. Мяделец, О.В. Охлопкова, К.В. Качкин // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6.
15. **Сиромля, Т.И.** Содержание химических элементов в водном экстракте *Plantago major* L. при антропогенной нагрузке / Т.И. Сиромля // Вопросы биологической медицинской и фармацевтической химии. – 2014. – № 9. – С. 65-66.
16. Охлопкова, О.В. Некоторые химические элементы и биологически активные вещества в листьях *Plantago major* L. и в прикорневом слое почв экологически нарушенных местообитаний / О.В. Охлопкова, К.В. Качкин, М.А. Мяделец, **Т.И. Сиромля** // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2014. – № 12. – С. 61-63.

- 17.Мяделец, М.А. Содержание химических элементов и биологически активных веществ в листьях подорожника большого (*Plantago major L.*) в условиях антропогенно нарушенных местообитаний / М.А. Мяделец, **Т.И. Сиромля**, О.В. Охлопкова, К.В. Качкин // Сибирский медицинский журнал. – 2015. – № 1. – С. 80-83.
- 18.Мяделец, М.А. Особенности экологического состояния почвенно-растительного покрова вдоль автомагистралей и в рекреационных зонах г. Новосибирска / М.А. Мяделец, **Т.И. Сиромля** // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 5.
- 19.**Сиромля, Т.И.** Содержание химических элементов в тысячелистнике обыкновенном (*Achillea millefolium L.*) / Т.И. Сиромля, М.А. Мяделец // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 6.
- 20.**Сиромля, Т.И.** Элементный состав экстрактов из травы *Hypericum perforatum L.*, выращенной в регионах с высокой техногенной нагрузкой / Т.И. Сиромля, Ю.В. Загурская, И.И. Баяндина // Вестник Оренбургского государственного университета. – № 10. – 2015. – С. 35-39.
- 21.Мяделец, М.А. Элементный состав *Chelidonium majus L.* городских экосистем (на примере г. Новосибирска и г. Искитима) / М.А. Мяделец, **Т.И. Сиромля**, А.И. Сысо // Вестник Оренбургского государственного университета. – № 10. – 2015. – С. 169-172.
- 22.Боярских, И.Г.Содержание полифенольных соединений, микро- и макроэлементов в стеблях и листьях *Lonicera caerulea* subsp. *pallassi* (Caprifoliaceae) / И.Г. Боярских, А.И. Сысо, В.Г. Васильев, **Т.И. Сиромля** // Растительные ресурсы. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 135-150.
- 23.Лебедева, М.А. Влияние биопрепаратов на содержание химических элементов в почвах газонов и изменение концентрации подвижных форм их соединений / М.А. Лебедева, **Т.И. Сиромля**, О.М. Поцелуев [и др.] // Агрохимия. – 2017. – № 3. – С. 3-9.
- 24.**Сиромля, Т.И.** Эколо-агрохимическая оценка состава и свойств почв ботанических садов юго-востока Западной Сибири / Т.И. Сиромля, А.И. Сысо, Ю.В Загурская, И.И. Баяндина // Агрохимия. – 2017. – № 10. – С. 16-23.
- 25.**Сиромля, Т.И.** Формы соединений свинца, кадмия и цинка в почвах юга Западной Сибири / Т.И. Сиромля // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2017. – № 12. – С. 32-35.
- 26.Лебедев, А.Н. Влияние биопрепаратов на элементный химический состав газонных растений в течение вегетационного периода / А.Н. Лебедев, М.В. Хазов, О.М. Поцелуев, М.А. Лебедева, **Т.И. Сиромля** // Агрохимия. – 2018. – № 2. – С. 79-87.
- 27.Загурская, Ю.В. Листья *Padus avium* (*Rosaceae*) из техногенно нарушенных экотопов как источник биологически активных веществ / Ю.В. Загурская, О.В. Коцупий, **Т.И. Сиромля** // Растительный мир Азиатской России. – 2018. – № 4. – С. 102-107.