СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛОДАХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ В ЗОНЕ АЭРОТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СРЕДНЕУРАЛЬСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА (СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© ***М. Р. Трубина,*[1] *С. В. Мухачева, В. С. Безель, Е. Л. Воробейчик***

Оценено содержание тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn и Cd) в плодах 6 дикорастущих видов (*Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis*, *Vaccinium myrtillus*, *V. vitis-idaea* и *Rosa* sp.), собранных на разном удалении от крупного медеплавильного завода на Среднем Урале. Выявлены существенные межвидовые различия в уровнях накопления и высокое варьирование содержания металлов между образцами одного вида в пределах каждого участка. Вблизи завода в плодах исследованных видов содержания тяжелых металлов многократно (в 4—18 раз) превышают их ПДК. Даже на расстоянии 30—60 км от завода в значительной части образцов (до 93.8 %) превышены ПДК по Pb и Cd. По мере приближения к источнику выбросов в наибольшей степени возрастало содержание Cd (в 2—7 раз) и Pb (в 2—4 раза). Максимальное содержание Cd зарегистрировано в плодах представителей сем. *Rosaceae* (*Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis* и *Rosa* sp.), у этих же видов более выражено увеличение содержания этого элемента по мере приближения к источнику выбросов по сравнению с видами из сем. *Ericaceae* (*Vaccinium vitis-idaea* и *V. myrtillus*). Максимальное содержание Pb зарегистрировано в плодах *Rubus idaeus*, *Rosa* sp. и *Vaccinium vitis-idaea*.

Ключевые слова: *Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis*, *Vaccinium myrtillus*, *V. vitis-idaea*, *Rosa*, плоды, пищевые растительные ресурсы, аккумуляция, тяжелые металлы, медь, свинец, кадмий, цинк, медеплавильный завод, промышленное загрязнение, Средний Урал.

В последнее время значительно возрос интерес к оценке содержания тяжелых металлов (ТМ) в сельскохозяйственной продукции (см. обзор: Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), растительном сырье, используемом для фармацевтических целей (Гравель, Плыкина, 2010; Chizzola et al., 2003; Haider et al., 2004), а также в дикорастущих пищевых и лекарственных растениях (Лянгузова, 2008; Егорова, 2010; Коломиец и др., 2010; Baranowska et al., 2002; Zheljazkov et al., 2008; Abu-Darwish, 2009; Hussain et al., 2011). В значительной степени это связано с высоким уровнем антропогенного загрязнения планеты: несмотря на определенные усилия по снижению выбросов во многих странах, эмиссия в атмосферу ряда ТМ в результате деятельности человека все еще составляет десятки (Cu, Ni, Zn, Cr) и сотни (Pb, V) тыс. тонн в год (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007); соответственно, загрязнение окружающей среды ТМ, как и другими токсичными веществами, остается одной из наиболее серьезных проблем современного мира.

Как правило, в плодах накапливается значительно меньше ТМ, чем в листьях и стеблях растений (Beyer et al., 1985; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Тем не менее результаты ряда исследований свидетельствуют, что вблизи источников промышленных выбросов концентрации ТМ в плодах *Vaccinium vitis-idaea* L. и *V. myrtillus* L. могут превышать фоновые значения в десятки раз; следовательно, употребление их в пищу может представлять угрозу для здоровья человека (Barcan et al., 1998; Pöykiö et al., 2005).

[1] E-mail: mart@ipae.uran.ru

Как правило, для оценки уровней загрязнения пищевых ресурсов, в частности плодов дикорастущих растений, в пределах конкретного региона, используют очень небольшое (1—3) число видов и достаточно ограниченное число точек сбора (Sheppard, Sheppard, 1991; Bagatto et al., 1993; Pöykiö et al., 2005). Такой подход не позволяет получить целостную картину закономерностей изменения качества пищевых ресурсов под действием промышленного загрязнения, так как содержание токсикантов может существенно варьировать как в силу видовой специфики в аккумуляции элементов (Алексеева-Попова и др., 2008; Трубина, 2010; Broadley et al., 2001; Freitas et al., 2004), так и из-за пространственной неравномерности распределения поллютантов и факторов среды. Например, в работе с использованием нескольких видов растений и значительного количества точек сбора для одного из четырех изученных видов (*Vaccinium myrtillus*) не было выявлено зависимости между расстоянием от источника выбросов (Мончегорский никелевый комбинат) и содержанием ТМ в плодах, тогда как для других видов такая зависимость была продемонстрирована (Barcan et al., 1998).

Цель настоящей работы — оценка уровня загрязненности Cu, Pb, Zn и Cd плодов дикорастущих растений, произрастающих в зоне действия крупного точечного источника эмиссии поллютантов на Урале — Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗ). Подробная характеристика особенностей трансформации различных компонентов биоты и распределения поллютантов возле данного предприятия изложена во многих публикациях (Воробейчик, 1998, 2007; Кайгородова, Воробейчик, 1996; Мухачева, 2001, 2005; Бельский, Ляхов, 2003; Ермаков, 2004; Нестерков, Воробейчик, 2009; Воробейчик, Пищулин, 2009; Trubina, 2009; Сморкалов, Воробейчик, 2011; Золотарев, Бельская, 2012; Трубина, Воробейчик, 2012), в том числе посвященных накоплению ТМ животными (Мухачева, Безель, 1995), растениями (Безель и др., 2010; Трубина, 2010) и лишайниками (Михайлова, Шарунова, 2008; Михайлова, Кшнясев, 2012). Ряд работ был специально посвящен изучению накопления ТМ лекарственными растениями (Трубина, Воробейчик, 2013) и грибами (Кацнельсон и др., 2011). Предварительные данные, характеризующие только общую тенденцию в изменении содержания ТМ в плодах дикорастущих растений по мере приближения к СУМЗу, но без анализа степени варьирования концентраций в пределах участков, а также без сопоставления содержания с референтными уровнями, приведены в наших предыдущих статьях (Безель и др., 2010, 2012). Данная работа, во-первых, восполняет этот пробел, а во-вторых, базируется на более обширном материале, что увеличивает точность оценок.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

СУМЗ расположен в подзоне южной тайги (Средний Урал, 50 км к западу от г. Екатеринбурга) и входит в Ревдинско-Первоуральский промышленный район Свердловской обл. Завод функционирует с 1940 г. и считается одним из крупнейших источников атмосферного загрязнения в России: в конце 1980-х гг. объем его эмиссии достигал более 135 тыс. т поллютантов / год, к середине 2000-х — снизился до 30 тыс. т / год, в настоящее времени выбросы комбината составляют менее 25 тыс. т / год. Основные ингредиенты выбросов СУМЗа — газообразные соединения серы, фтора и азота, а также пылевые частицы с сорбированными ТМ (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Hg и др.) и металлоидами (As).

В качестве условно «чистых» территорий приняты участки, расположенные на расстоянии 20—34 км (фоновый) и 35—55 км (контрольный) от завода. По мере приближения к СУМЗу выделены зоны умеренного (буферная, 3—10 км) и сильного (импактная, 1—3 км) загрязнения. Средние концентрации подвижных форм металлов в подстилке между сопряженными зонами нагрузки отличались в несколько раз и существенно варьировали в пределах каждой зоны. В частности, концентрация Cu в фоновой зоне менялась от 52 до 108 мг/кг, в буферной — от 64 до 2467, а в импактной — от 2467 до 9585 мг/кг (Трубина, Воробейчик, 2012).

Исследования проводили в 2009 г. Объектом исследования были 6 видов растений: земляника лесная *Fragaria vesca* L., малина обыкновенная *Rubus idaeus* L., костяника *Rubus saxatilis* L., шиповник *Rosa* sp. (*Rosaceae*), а также черника *Vaccinium myrtillus* L. и брусника *V. vitis-idaea* L. (*Ericaceae*). Образцы плодов для элементного анализа на всех участках собирали в июле—сентябре. В пределах каждой зоны сбор образцов каждого вида проводили в точках, расположенных на расстоянии не менее 500 м друг от друга. Количество точек сбора составило для земляники — 94, малины — 43, костяники — 25, шиповника — 43, черники — 187, брусники — 28. В каждой точке формировали сборный образец из 20—30 плодов, собранных с 10—15 растений, удаленных на расстоянии 5—10 м друг от друга. Всего отобрано 419 образцов. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре +75 °C до воздушно-сухой массы. Далее образцы измельчали, взвешивали на аналитических весах KERN-770 с точностью 0.00001 г и озоляли в микроволновой печи MWS-2 (Berghof, Германия) методом мокрой минерализации в 7 мл 65%-ной азотной кислоты с добавлением 1 мл дистиллированной воды. Концентрацию элементов (Cu, Zn, Pb, Cd) определяли методом атомной абсорбции на спектрометре AAS 6 Vario (Analitik Jena AG, Германия) с использованием пламенного (для Cu, Zn) или электротермического (Pb, Cd) варианта атомизации. Анализы выполнены в лаборатории экотоксикологии популяций и сообществ ИЭРиЖ УрО РАН, аккредитованной на техническую компетентность (аттестат РОСС. RU0001.515630). Предел обнаружения составил для Cu 0.0135 мг/л, для Pb — 0.0840, для Zn — 0.0051 и для Cd — 0.0046 мг/л. Качество измерений оценивали по международным стандартным образцам CRM 100 (листья березы) и CRM 482 (лишайник). Полученное извлечение составило для Cu 93.2 %, для Pb — 94.4, Zn — 99.8 и Cd — 114.2 %. Для пересчета содержания металлов на единицу сырой массы плодов, необходимого для сравнения с величинами ПДК, были определены коэффициенты потери влаги (отношение сырой массы к сухой). Для этого были построены калибровочные кривые потерь массы плодов при высушивании (количество ягод менялось от 1 до 100 шт., количество градаций составило 12). Средние (± ошибка) коэффициенты потери влаги для изученных видов составили: земляника — 7.9 ± 1.3, малина — 6.1 ± 0.1, шиповник — 2.3 ± 0.2, черника — 7.2 ± 1.4, брусника — 6.5 ± 0.05. Коэффициент потери для костяники не определяли и приняли таким же, как и для малины.

Для оценки значимости влияния участка сбора и таксономической принадлежности на уровни содержания ТМ использовали двухфакторный дисперсионный анализ, для попарного сравнения средних из разных участков сбора — множественные сравнения (тест Ньюмана). Перед проведением дисперсионного анализа данные были преобразованы с помощью логарифмирования ($y = \mathrm{Ln}\,(x + 1)$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание Cu в плодах исследованных видов в пределах контрольных участков в среднем составило 4.8 ± 0.1 мг/кг сухой массы и было значимо ниже ($P < 0.001$), чем в фоновой зоне нагрузки (5.8 ± 0.2 мг/кг). Минимальным

содержанием в обоих случаях характеризовались плоды брусники, максимальным — земляники (табл. 1). Межвидовые различия по уровню накопления металла статистически значимы (табл. 2).

Полученные данные по конкретным видам достаточно близки к имеющимся в литературе сведениям для слабозагрязненных или фоновых районов. Так, для наиболее удаленных точек в зоне действия Мончегорского никелевого комбината приводятся следующие концентрации Cu: брусника — от 2.5 до 8.6 мг/кг, черника — от 5.8 до 11.7 мг/кг (Лянгузова, 2008; Barcan et al., 1998). Сопоставление для других видов невозможно из-за отсутствия информации. Тем не менее известно, что для морошки *Rubus chamaemorus* L. содержание Cu в плодах составляет 5 мг/кг (Barcan et al., 1998). Эти значения очень близки к полученным нами значениям по другим видам этого рода — малины *Rubus idaeus* и костяники *R. saxatilis*, которые составляют 4.3—4.9 и 4 мг/кг соответственно (табл. 1).

По мере приближения к источнику выбросов содержание Cu в плодах всех видов существенно увеличивалось: в буферной зоне оно составляло в среднем 8.1 ± 0.3, в импактной — 8.8 ± 0.4 мг/кг. Концентрации в плодах изученных

ТАБЛИЦА 1

Содержание тяжелых металлов (мг/кг сухой массы) в плодах дикорастущих растений в зоне аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода

Вид	Зона техногенной нагрузки			
	контрольная	фоновая	буферная	импактная
	Медь			
Fragaria vesca L.	7.1 (1.1) [28] 5.4—9.8	8.1 (2.3) [42] 3.3—13.7	9.6 (2.4) [21] 5.7—14.3	9.4 (3.3) [3] 5.6—11.4
Rubus idaeus L.	4.3 (4.9) [12] 1.9—6.1	4.5 (1.3) [18] 2.8—8.3	8.2 (2.6) [7] 5.3—11.6	11.4 (4.9) [6] 8.1—21.3
R. saxatilis L.	4.0 (0.4) [16] 3.2—4.7	4.1 (0.6) [6] 3.5—5.2	6.6 (1.2) [3] 5.3—7.8	—
Rosa sp.	3.3 (0.9) [10] 1.6—4.3	4.0 (0.9) [14] 2.7—5.2	3.9 (0.7) [5] 2.9—4.7	6.0 (1.2) [14] 4.7—8.4
Vaccinium myrtillus L.	4.8 (1.1) [66] 2.0—4.0	4.8 (1.1) [43] 2.3—7.7	8.1 (2.6) [44] 4.3—18.9	9.0 (2.9) [34] 4.1—17.6
V. vitis-idaea L.	2.5 (0.6) [12] 2.0—4.0	3.0 [1]	4.9 (1.8) [2] 3.3—5.8	9.6 (3.5) [13] 4.2—17.3
	Цинк			
Fragaria vesca L.	23.1 (6.4) [28] 13.8—39.2	54.1 (74.5) [42] 13.9—325.1	39.5 (23.7) [21] 19.1—119.5	46.1 (34.3) [3] 23.9—85.7
Rubus idaeus L.	34.1 (14.6) [12] 18.9—57.6	31.3 (11.8) [18] 15.0—59.7	37.1 (6.9) [7] 26.4—46.6	49.3 (31.3) [6] 26.9—101.2
R. saxatilis L.	32.5 (12.2) [16] 18.0—70.0	30.2 (17.5) [6] 6.3—55.9	40.9 (15.3) [3] 30.9—58.5	—
Rosa sp.	15.6 (8.4) [10] 4.8—31.3	14.0 (4.5) [14] 6.7—22.3	19.0 (3.3) [5] 14.3—22.9	21.9 (4.5) [14] 14.8—34.4
Vaccinium myrtillus L.	18.2 (38.2) [66] 1.3—204.3	37.4 (49.8) [43] 1.2—145.3	32.6 (47.0) [44] 2.9—157.8	62.3 (72.3) [34] 5.0—313.2
V. vitis-idaea L.	17.1 (18.3) [12] 4.5—73.2	9.0 [1]	12.8 (4.9) [2] 9.3—16.3	25.6 (5.6) [13] 17.9—35.4

ТАБЛИЦА 1 (*продолжение*)

Вид	Зона техногенной нагрузки			
	контрольная	фоновая	буферная	импактная
	Кадмий			
Fragaria vesca L.	0.8 (0.4) [28] 0.1—1.6	1.2 (0.7) [42] 0.01—3.1	2.1 (0.9) [21] 0.6—4	2.6 (1.9) [3] 0.5—4.3
Rubus idaeus L.	0.2 (0.1) [12] 0.02—0.5	0.2 (0.2) [18] 0.03—0.7	0.6 (0.1) [7] 0.4—0.8	1.3 (0.8) [6] 1.2—2.6
R. saxatilis L.	0.6 (0.2) [16] 0.2—0.9	0.4 (0.2) [6] 0.1—0.7	1.3 (0.7) [3] 0.7—2.1	—
Rosa sp.	0.2 (0.1) [10] 0.1—0.5	0.1 (0.1) [14] 0.001—0.2	0.3 (0.1) [5] 0.1—0.4	0.4 (0.2) [14] 0.1—0.8
Vaccinium myrtillus L.	0.2 (0.1) [66] 0.001—0.4	0.2 (0.3) [43] 0.04—2.1	0.2 (0.2) [44] 0.03—1.2	0.4 (0.3) [34] 0.03—1.2
V. vitis-idaea L.	0.2 (0.1) [12] 0.04—0.4	0.08 [1]	0.1 (0.03) [2] 0.04—0.1	0.4 (0.2) [13] 0.1—0.8
	Свинец			
Fragaria vesca L.	2.8 (2.1) [28] 0.1—8.0	4.0 (0.7) [42] 0.01—19.6	4.3 (0.9) [21] 0.4—9.6	4.8 (5.3) [3] 1.6—11.0
Rubus idaeus L.	3.3 (2.1) [12] 1.1—8.9	1.1 (1.4) [18] 0.1—4.8	4.7 (4.1) [7] 1.5—13.4	11.9 (16.6) [6] 2.4—45.4
R. saxatilis L.	3.6 (3.1) [16] 0.2—10.1	3.7 (1.7) [6] 1.4—5.7	7.0 (6.8) [3] 1.1—14.4	—
Rosa sp.	2.5 (2.4) [10] 0.1—6.9	1.4 (1.6) [14] 0.03—6.7	4.3 (2.6) [5] 1.9—7.6	8.0 (6.2) [14] 1.3—25
Vaccinium myrtillus L.	2.2 (1.7) [66] 0.03—6.4	2.4 (1.9) [43] 0.1—8.1	4.3 (3.3) [44] 0.2—18.5	4.1 (5.0) [34] 0.1—26.9
V. vitis-idaea L.	3.5 (2.1) [12] 1.6—7.5	0.4 [1]	3.7 (1.3) [2] 2.8—4.7	14.6 (10.4) [13] 2.9—39.7

Примечание. Над чертой — среднее арифметическое, под чертой — минимальное и максимальное значения. В круглых скобках — стандартное отклонение, в квадратных скобках — количество проб. Прочерк означает отсутствие данных.

ТАБЛИЦА 2

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа различий между видами и зонами нагрузки в уровнях накопления тяжелых металлов в плодах дикорастущих растений

Элемент	Источник изменчивости					
	Вид растения (df = 4; 375)		Зона нагрузки (df = 3; 375)		Взаимодействие «вид × зона нагрузки» (df = 12; 375)	
	F	P	F	P	F	P
Cu	34.98	0.001	70.91	0.001	5.54	0.001
Zn	9.48	0.001	4.74	0.003	0.95	0.498
Cd	90.93	0.001	25.47	0.001	5.99	0.001
Pb	2.65	0.033	19.21	0.001	3.84	0.001

видов в импактной зоне были выше контрольных значений в 1.3 (земляника), 2.7 (малина), 1.8 (шиповник), 1.9 (черника) и 3.8 (брусника) раза. Максимальным содержанием Cu характеризовались плоды малины, минимальным — шиповника. С увеличением величины нагрузки наблюдалось также нивелирование межвидовых различий в уровнях накопления. Разный характер накопления Cu видами в зависимости от зоны нагрузки подтверждается данными дисперсионного анализа (взаимодействие факторов «вид × зона» статистически значимо, табл. 2).

В пределах условно чистых участков (контрольных и фоновых) содержание Cu в плодах исследованных видов было существенно меньше, чем в подземных органах, но практически одинаковым с концентрациями в надземных вегетативных органах этих же видов (Трубина, Воробейчик, 2013). Только при увеличении уровня загрязнения (буферная и импактная зоны) четко проявился наиболее часто отмечаемый в литературе (Beyer et al., 1985; Bagatto, Shorthouse, 1991; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007) ряд убывания концентраций ТМ «корни > листья/стебли > плоды/семена», связанный с наличием различных барьеров, препятствующих транслокации ТМ в фотосинтезирующие и генеративные органы. Так, по нашим данным, содержание меди в надземных органах костяники в фоновой зоне составило 4.1 мг/кг, что полностью совпадает с данными по содержанию в плодах (табл. 1), в подземных органах — 9.2 мг/кг (Трубина, Воробейчик, 2013). В буферной зоне содержание Cu в плодах составляло 6.6 мг/кг, что существенно меньше, чем в надземных (17.7) и подземных (75.1) органах (Трубина, Воробейчик, 2013).

Содержание Zn в пределах контрольных участков в среднем составляло 21.8 ± 2.3 мг/кг сухой массы и в зависимости от вида менялось от 15 (шиповник) до 34 (малина) мг/кг. Уже в фоновой зоне содержание элемента было выше ($P < 0.001$) и составляло 39.3 ± 4.8 мг/кг, причем существенное (в 2 раза) увеличение содержания элемента выявлено только для двух видов — земляники и черники. У остальных видов концентрация Zn возрастала, как правило, только в импактной зоне. Среднее содержание элемента в плодах в буферной зоне составило 33.8 ± 4.1, в импактной — 45.7 ± 6.5 мг/кг. Концентрации в импактной зоне в сравнении с контрольными участками в наибольшей степени возрастали для черники (в 3.4 раза) и земляники (в 2 раза), для остальных видов — только в 1.5 раза. На всех участках наименьшие концентрации Zn были зарегистрированы в шиповнике и бруснике. Различия между видами по содержанию элемента в плодах статистически значимы, тогда как взаимодействия факторов «вид × зона нагрузки» не выявлено (табл. 2).

Содержание Zn в плодах исследованных видов было существенно меньше, чем в вегетативных надземных органах не только на загрязненной территории, но и на условно чистой. В частности, по нашим данным, содержание Zn в надземных вегетативных органах земляники и костяники в фоновой зоне составляло 82.5 и 101.5 мг/кг соответственно (Трубина, Воробейчик, 2013), тогда как в плодах — 54.1 и 30.2 мг/кг соответственно (табл. 1).

Содержание Cd в плодах исследованных видов в пределах контрольных участков в среднем составило 0.35 ± 0.03 мг/кг сухой массы и в зависимости от вида менялось от 0.15 (брусника) до 0.79 (земляника) мг/кг. Наблюдаемые средние концентрации у конкретных видов существенно — на порядок величины — выше, чем приводимые в литературе значения для других слабозагрязненных или фоновых районов. В частности, для наиболее удаленных точек в зоне действия Мончегорского никелевого комбината приводятся следующие концентрации Cd: брусника — 0.04, черника — 0.03 мг/кг (Barcan et al., 1998).

Заметим, что такое высокое содержание Cd в исследуемом нами районе может быть связано с рядом обстоятельств: 1) повышенным естественным фоновым уровнем из-за геохимических особенностей территории; 2) большой дальностью атмосферного переноса данного элемента из-за его ассоциации с мелкими аэрозольными частицами; 3) значительной концентрацией крупных металлургических предприятий в Уральском регионе и длительной историей его промышленного освоения, насчитывающей более 300 лет (Емлин, 1997; Волков, 2001). Все это позволяет рассматривать обширную часть Среднего Урала как положительную (в значительной степени техногенную) кадмиевую геохимическую аномалию, приуроченную к крупнейшим центрам металлургического передела колчедановых руд, в первую очередь, к медеплавильным заводам возле г. Ревды и г. Кировограда (Емлин, 1997; Волков, 2001).

В фоновой зоне в сравнении с контрольными участками зарегистрированы как более высокие (земляника и черника), так и более низкие (шиповник и костяника) содержания Cd. Средняя концентрация Cd в плодах всех видов составила 0.54 ± 0.06 мг/кг, что существенно ($P < 0.001$) превышает значение на контрольном участке. В буферной зоне содержание Cd было значительно увеличено только в плодах земляники, малины и костяники; среднее содержание элемента по всем видам было выше ($P < 0.01$), чем в фоновой зоне и составило 0.78 ± 0.1 мг/кг сухой массы. По мере дальнейшего приближения к источнику выбросов содержание элемента в плодах возрастало у всех видов. В то же время среднее по всем видам значение в импактной зоне (0.56 ± 0.08 мг/кг) было ниже ($P < 0.01$), чем в буферной зоне и не отличалось от величины в фоновой зоне. Данное обстоятельство прежде всего обусловлено преобладанием в выборке из импактной зоны образцов с относительно низким содержанием Cd — черники, брусники и шиповника. Концентрация Cd в плодах этих видов в градиенте нагрузки возрастала только в 1.7—2.5 раза. Наиболее существенно концентрация увеличивалась у малины (в 7 раз) и земляники (в 3 раза), но образцы этих видов были крайне малочисленны в импактной зоне, а костяника отсутствовала совсем. Слабая представленность или отсутствие образцов этих видов в импактной зоне в первую очередь обусловлены их крайне низкой встречаемостью при высоких уровнях загрязнения. Самым высоким содержанием Cd независимо от участка сбора характеризовались земляника и костяника. Межвидовые различия в уровнях накопления Cd и в отклике на увеличение уровня загрязнения были статистически значимы (табл. 2).

Как и в случае с Zn, содержание Cd в плодах исследованных видов было существенно меньше, чем в вегетативных надземных органах растений, не только на загрязненных участках, но и на условно чистых. В частности, по нашим данным, содержание Cd в надземных вегетативных органах земляники и костяники в фоновой зоне составляло 2.09 и 2.06 мг/кг соответственно (Трубина, Воробейчик, 2013), тогда как в плодах этих видов было почти в 3 раза меньше (табл. 1).

Содержание Pb в пределах контрольного и фонового участков у исследованных видов менялось от 1 до 4 мг/кг сухой массы, причем концентрации в фоновой зоне могли быть как выше, так и ниже, чем на контрольном участке. Наиболее высокие концентрации Pb на контрольном участке были отмечены у костяники, брусники и малины. Среднее по всем видам содержание на контрольном и фоновом участке было близким и составило 2.7 ± 0.2 и 2.8 ± 0.2 мг/кг соответственно. По мере приближения к источнику выбросов среднее содержание Pb в плодах существенно увеличивалось: в буферной зоне оно составило 4.5 ± 0.4, в импактной — 7.9 ± 1.1 мг/кг. В наибольшей степени (в 4 раза) концентрации Pb возросли у брусники и малины, в наименьшей — у земляни-

ки и черники (в 1.7 и в 1.8 раза соответственно). Содержание Pb в плодах шиповника по сравнению с контрольным участком было выше в 3.2 раза. Межвидовые различия в уровнях накопления Pb и в отклике на увеличение уровня загрязнения статистически значимы (табл. 2).

Содержание Pb в плодах исследованных видов в пределах условно чистых участков (контрольного и фонового), так же как и содержание Cu, было меньше, чем в подземных органах, но практически такое же, как в надземных вегетативных органах этих же видов (Трубина, Воробейчик, 2013). Отмеченный выше ряд убывания концентраций ТМ «корни > листья/стебли > плоды/семена», также проявился только на загрязненной территории. Так, по нашим данным, содержание Pb в надземных органах земляники и костяники в фоновой зоне составило 3.7 и 4.7 мг/кг соответственно, что незначительно отличается от содержания в плодах этих видов (табл. 1). В буферной зоне содержание Pb в плодах земляники и костяники составляло 4.3 и 7 мг/кг, т. е. существенно меньше, чем в надземных вегетативных органах этих видов (12.3 и 17.3 мг/кг соответственно) (Трубина, Воробейчик, 2013).

Варьирование содержания ТМ, особенно Cd и Pb, между образцами одного и того же вида было существенным в пределах всех исследованных участков (табл. 1). Даже в одной зоне нагрузки концентрации этих элементов могли отличаться на порядок величины и более. Кроме того, максимальные концентрации ТМ в пределах контрольного и фонового участков были сопоставимы или даже превышали средние концентрации элементов в импактной зоне. Все это свидетельствует о большой вариабельности уровня загрязнения исследованной территории и хорошо согласуется с нашими данными о неравномерности распределения ТМ в пространстве в зоне воздействия СУМЗа (Воробейчик, 2004; Трубина, Воробейчик, 2012).

Сравнение с референтными уровнями (РУ) очень информативно для характеристики загрязненности пищевых ресурсов. Помимо сопоставления средних концентраций часто используют долю образцов, превышающих выбранный референтный уровень, в частности предельно допустимые концентрации (ПДК). В настоящее время ПДК для фруктов и ягод в России установлены только для двух из рассматриваемых нами элементов — Pb (0.4 мг/кг сырой массы) и Cd (0.03 мг/кг сырой массы) (Гигиенические.., 2001). В качестве референтных уровней для Cu и Zn мы взяли ранее использовавшиеся ПДК для этих элементов (Беспамятнов, Кротов, 1985) — 5.0 и 10.0 мг/кг сырой массы соответственно.

Полученные нами данные свидетельствуют, что ни для одного из изученных видов содержание Cu в плодах не превышало РУ даже в непосредственной близости от завода (рис. 1). Данное обстоятельство с учетом очень высоких уровней загрязнения исследованной территории может быть обусловлено разными причинами, в частности высокой эффективностью функционирования у растений корневых барьеров и барьеров в надземных органах, например в системе «стебель—генеративные органы», по отношению к данному элементу.

Увеличение доли образцов с превышением РУ по Zn в зоне действия СУМЗ выявлено у четырех видов — черники, земляники, малины и шиповника (рис. 2). Доля таких образцов в пределах контрольного участка составляла 6.1 (черника), 0 (земляника), 8.3 (малина) и 20 % (шиповник), тогда как в импактной зоне — 32.4, 33.3, 33.3 и 50 % соответственно. Важно отметить, что уже в фоновой зоне доля образцов с превышением РУ по Zn у отдельных видов была достаточно высока и составляла 14 (земляника) и 28 % (черника).

Существенное увеличение доли образцов с превышением РУ по Cd по мере приближения к источнику выбросов было отмечено у всех видов (рис. 3).

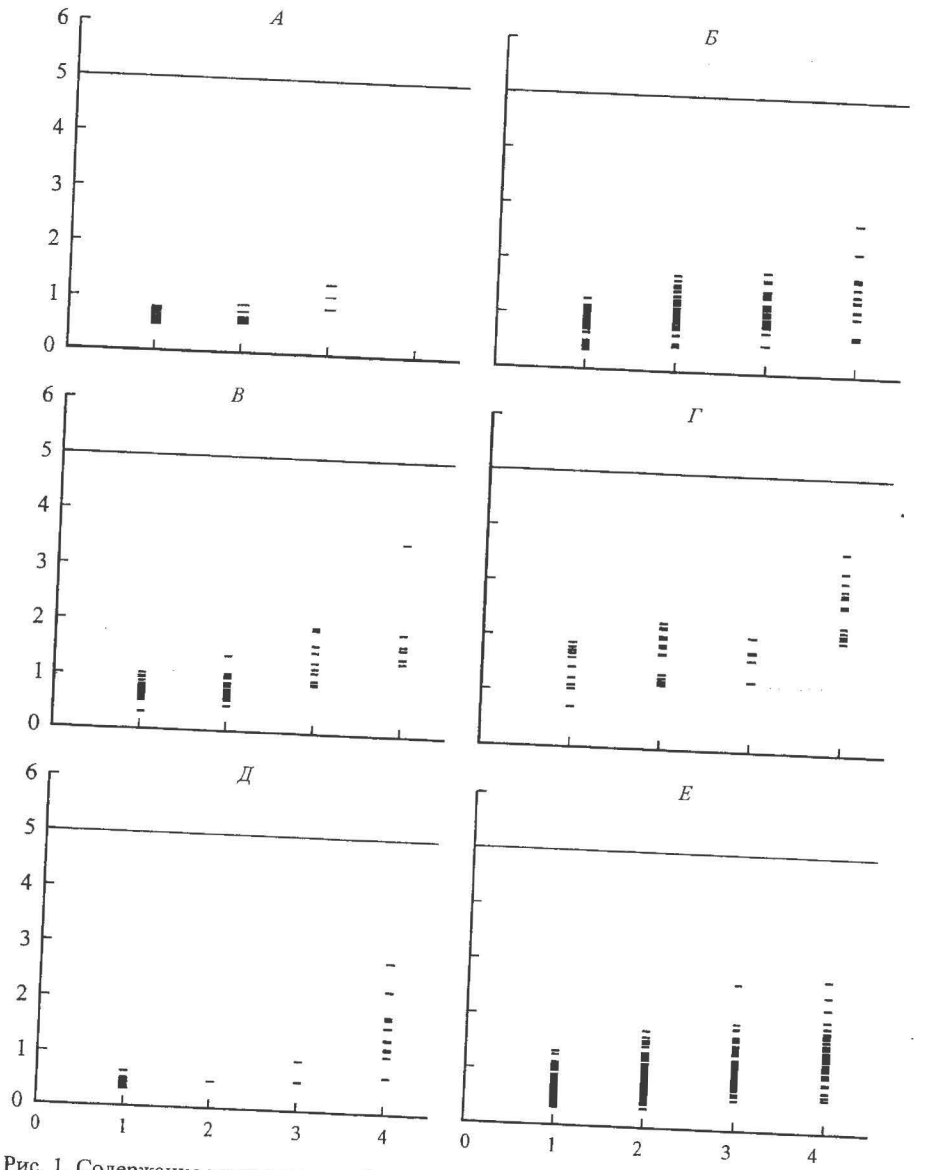

Рис. 1. Содержание меди в плодах 6 дикорастущих видов, собранных на разном удалении от Среднеуральского медеплавильного завода.

По оси абсцисс — зона техногенного загрязнения: 1 — контрольная, 2 — фоновая, 3 — буферная, 4 — импактная; *по оси ординат* — концентрация элемента в плодах (мкг/г сырой массы); горизонтальная линия — значение ПДК.

А — *Rubus saxatilis*, *Б* — *Fragaria vesca*, *В* — *Rubus idaeus*, *Г* — *Rosa* sp., *Д* — *Vaccinium vitis-idaea*, *Е* — *V. myrtillus*.

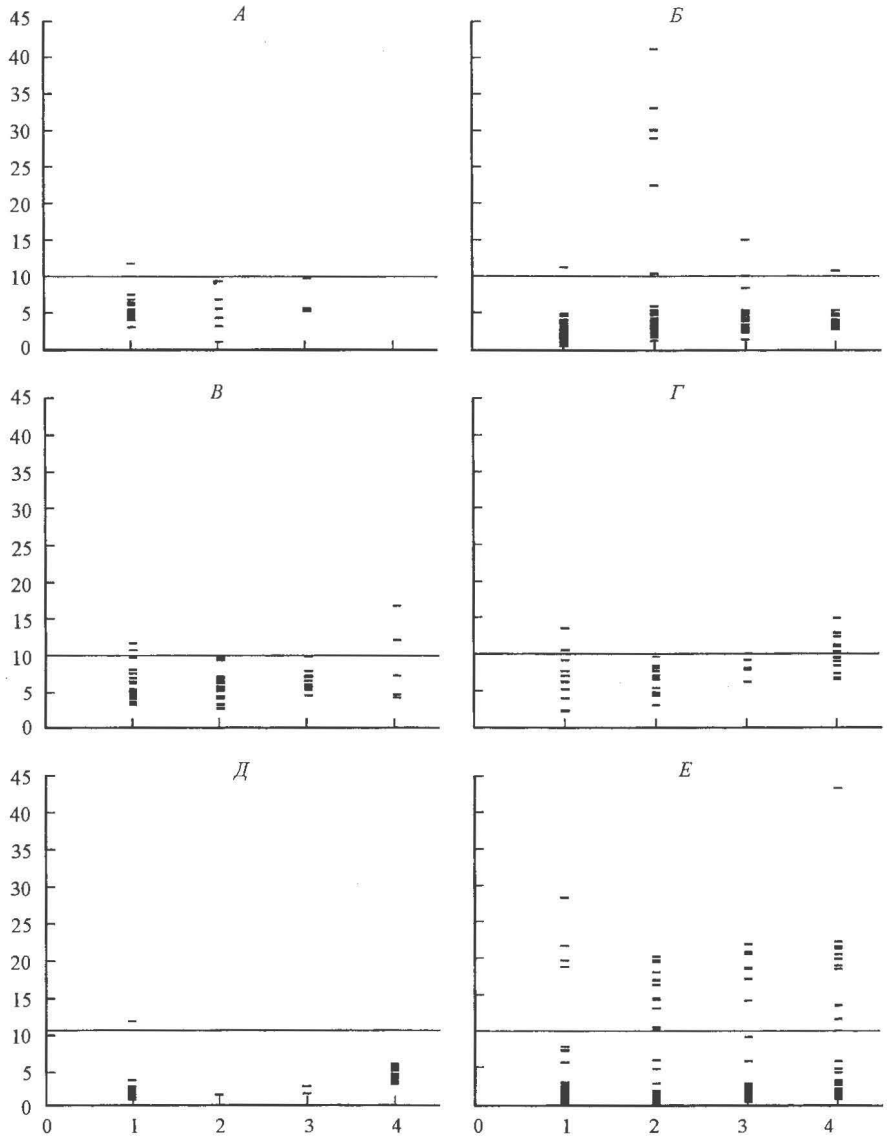

Рис. 2. Содержание цинка в плодах 6 дикорастущих видов, собранных на разном удалении от Среднеуральского медеплавильного завода.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

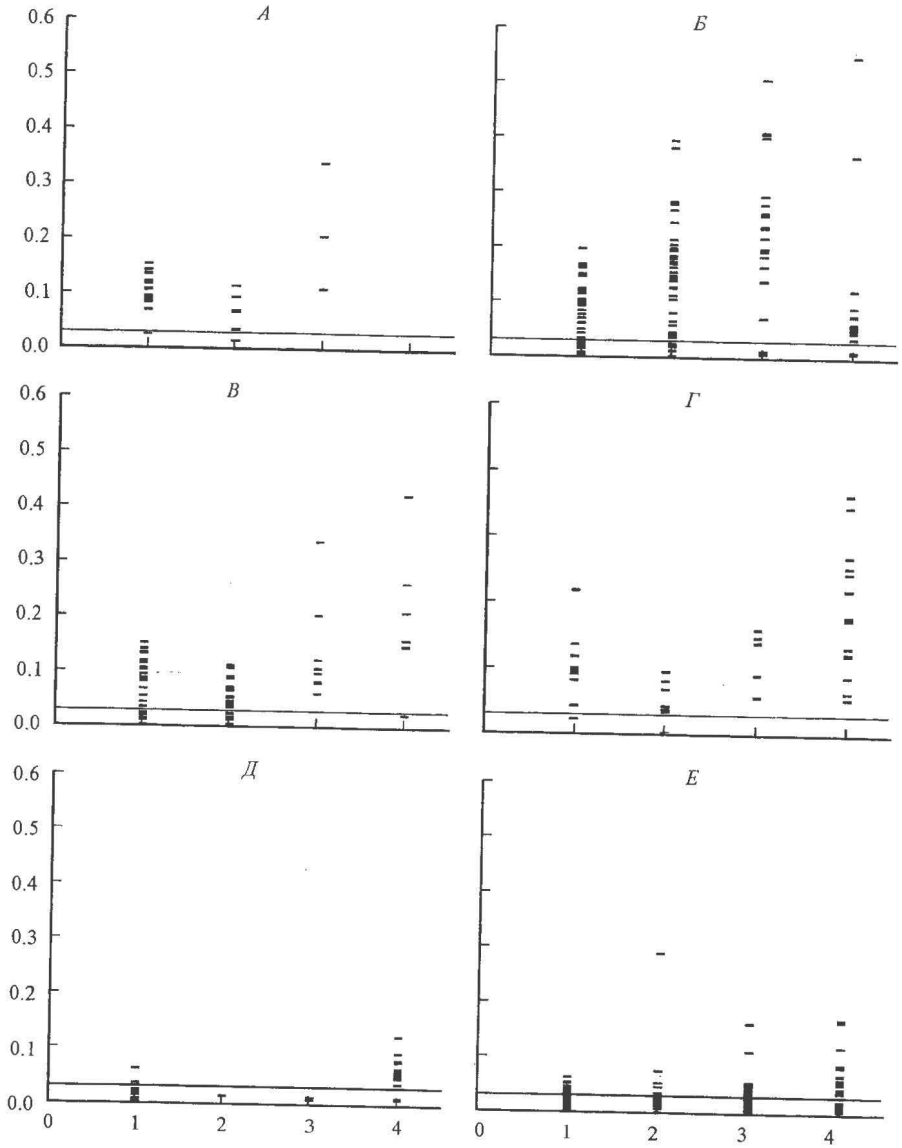

Рис. 3. Содержание кадмия в плодах 6 дикорастущих видов, собранных на разном удалении от Среднеуральского медеплавильного завода.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

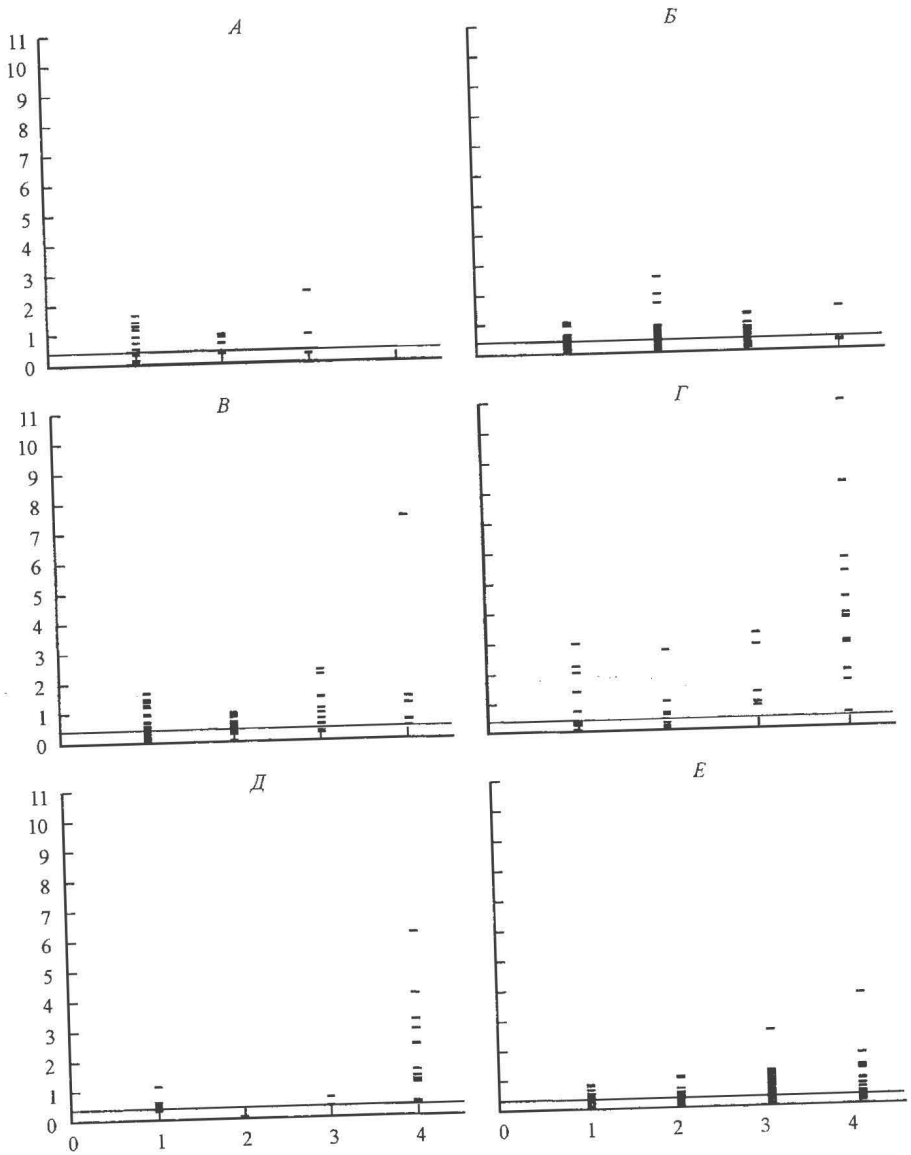

Рис. 4. Содержание свинца в плодах 6 дикорастущих видов, собранных на разном удалении от Среднеуральского медеплавильного завода.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Подчеркнем, что даже в пределах контрольного участка количество образцов с превышением РУ было очень высоким, особенно у представителей семейства *Rosaceae*: малины (41.7 %), земляники (88.7 %), шиповника (90 %), костяники (93.8 %). Уже в буферной зоне превышение РУ по Cd у этих видов было выявлено в 100 % собранных образцов. У представителей сем. *Ericaceae* (брусника и черника) в пределах контрольного участка доля образцов с превышением РУ также была высока (25 и 27.3 % соответственно), но все же меньше, чем у представителей сем. *Rosaceae*. Доля образцов с превышением РУ по Cd в буферной зоне увеличивалась до 47.7 % (черника), а в импактной зоне составила 70.6 (черника) и 76.9 % (брусника).

Доля образцов с превышением РУ по Pb в пределах контрольного и фонового участков у всех изученных видов также была высока: 30.3 (черника), 33.3 (земляника), 43.8 (костяника), 58.3 (брусника), 60 (шиповник) и 83.3 % (малина). Уже в буферной зоне доля образцов с превышением РУ у двух видов (шиповник и брусника) составляла 100 %, у малины — 86 %, у остальных видов несколько меньше: земляники — 57.1, черники — 61.4, костяники — 66.7 %. В импактной зоне доля образцов с превышением РУ по Pb у шиповника и брусники также составляла 100 %, тогда как у остальных — оставалась на уровне контрольного участка (рис. 4).

Сам факт повышенного содержания ТМ в плодах дикорастущих растений, произрастающих в зоне аэротехногенного воздействия крупного медеплавильного завода, вполне ожидаем. В то же время пространственные масштабы такого повышения достаточно неожиданны: даже на расстоянии 30—60 км от завода в плодах изученных видов в значительной части образцов превышены ПДК по Pb и Cd, соединения которых считаются одними из наиболее токсичных для живых организмов. Более того, зарегистрированные концентрации Cd существенно — на порядок величины — выше приводимых в литературе значений для других слабозагрязненных или фоновых районов. Следует подчеркнуть, что отмеченные высокие уровни загрязненности плодов зарегистрированы в период существенного снижения выбросов предприятия. Следовательно, возле крупных медеплавильных заводов качество растительных ресурсов может оставаться низким в течение длительного времени после уменьшения поступления поллютантов. Это связано как с крайне медленным очищением почвы от накопленных ТМ, так и со способностью растений к аккумуляции ТМ (особенно Pb и Cd) даже при низких уровнях их содержания в окружающей среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование содержания тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn и Cd) в плодах земляники лесной *Fragaria vesca* L., малины обыкновенной *Rubus idaeus* L., костяники *Rubus saxatilis* L., шиповника *Rosa* sp. (*Rosaceae*), а также черники *Vaccinium myrtillus* L. и брусники *V. vitis-idaea* L. (*Ericaceae*), собранных на территориях, находящихся в разной степени удаленности от Среднеуральского медеплавильного завода. Результаты нашей работы показывают, что в районе аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода плоды дикорастущих растений содержат тяжелые металлы в количествах, многократно (в 4—18 раз) превышающих принятые в настоящее время ПДК. Даже на расстоянии 30—60 км от завода в значительной части образцов (до 93.8 %) превышены ПДК по свинцу и кадмию. По мере приближения к источнику выбросов в плодах исследованных видов в наибольшей степени возрастает содержание Cd (в 2—7 раз) и Pb (в 2—4 раза).

В пределах каждой зоны содержание тяжелых металлов в плодах существенно различается у изученных видов. Наиболее высокое содержание кадмия зарегистрировано у представителей сем. *Rosaceae* (*Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis* и *Rosa* sp.). Для этих же видов характерно и более выраженное увеличение содержания этого элемента по мере приближения к источнику выбросов по сравнению с видами из сем. *Ericaceae* (*Vaccinium myrtillus* и *V. vitis-idaea*). Максимальные концентрации свинца зарегистрированы у *Rubus idaeus*, *Rosa* sp. и *Vaccinium vitis-idaea*. Выявление причин наблюдаемых межвидовых различий в аккумуляции тяжелых металлов требует проведения специальных исследований.

Среди образцов одного и того же вида наблюдается существенное варьирование содержания тяжелых металлов: концентрации кадмия и свинца даже в пределах одной зоны нагрузки могут отличаться на порядок величины и более, что свидетельствует об очень высокой неравномерности загрязнения территории в зоне воздействия медеплавильного завода.

В целом полученные данные свидетельствуют, что в районах аэротехногенного воздействия предприятий цветной металлургии качество пищевых растительных ресурсов из-за накопления тяжелых металлов может быть сильно снижено не только вблизи источника загрязнения, но даже на значительном удалении от него. Данное обстоятельство необходимо учитывать как при характеристике качества пищевых ресурсов в пределах какого-либо региона, так и при принятии управляющих решений в сфере природопользования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны химикам-аналитикам А. В. Щепеткину и Э. Х. Ахуновой за измерение концентраций металлов. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития ведущих научных школ (проект НШ-5325.2012.4) и президиума РАН (проект 12-П-4-1058).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева-Попова Н. В., Дроздова И. В., Катаева М. Н. Минеральный состав травянистых растений Полярного Урала на карбонатных и кислых породах // Бот. журн. 2008. Т. 93, № 5. С. 755—770.

Безель В. С., Мухачева С. В., Трубина М. Р., Пищулин П. Г., Воробейчик Е. Л. Продукция природных экосистем в пищевых рационах населения Свердловской области // Аграрный вестник Урала. 2010. № 6. С. 61—65.

Безель В. С., Мухачева С. В., Трубина М. Р., Воробейчик Е. Л. Химическое загрязнение среды: накопление тяжелых металлов дикорастущими ягодами и грибами, оценка риска их потребления населением Среднего Урала // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2012. № 3 (20). С. 39—47.

Бельский Е. А., Ляхов А. Г. Реакции населения птиц южной тайги Среднего Урала на техногенное загрязнение среды обитания // Экология. 2003. № 3. С. 200—207.

Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л., 1985. 528 с.

Волков С. Н. Геохимия кадмия в урбанизированной среде и проблемы изменения состояния металлов при урбанизации: Автореф. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 2001.

Воробейчик Е. Л. Население дождевых червей (Lumbricidae) лесов Среднего Урала в условиях загрязнения выбросами медеплавильных комбинатов // Экология. 1998. № 2. С. 102—108.

Воробейчик Е. Л. Сезонная динамика пространственного распределения целлюлозолитической активности почвенной микрофлоры в условиях атмосферного загрязнения // Экология. 2007. № 6. С. 427—437.

Воробейчик Е. Л. Экологическое нормирование токсических нагрузок на наземные экосистемы: Дис. ... д-ра биол. наук. Екатеринбург, 2004. 362 с.

Воробейчик Е. Л., Пищулин П. Г. Влияние отдельных деревьев на pH и содержание тяжелых металлов в лесной подстилке в условиях промышленного загрязнения // Почвоведение. 2009. № 8. С. 927—939.

Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПин 2.3.2.1078—01. М., 2001.

Гравель И. В., Плыкина Е. А. Сравнительный анализ требований зарубежных фармакопей к качеству лекарственного растительного сырья по содержанию тяжелых металлов // Натуротерапия. 2010. № 1. С. 49—54.

Егорова И. Н. Содержание тяжелых металлов и радионуклидов в сырьевых лекарственных растениях Кемеровской области: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2010.

Емлин Э. Ф. Кадмий в геотехносфере Урала. Екатеринбург, 1997. 283 с.

Ермаков А. И. Изменение структуры населения жужелиц лесных экосистем под действием токсической нагрузки // Экология. 2004. № 6. С. 450—455.

Золотарев М. П., Бельская Е. А. Степень влияния факторов среды на распределение жизненных форм беспозвоночных в градиенте загрязнения от выбросов СУМЗа // Евразиатский энтомологический журнал. 2012. Т. 11, № 1. С. 19—28.

Кайгородова С. Ю., Воробейчик Е. Л. Трансформация некоторых свойств серых лесных почв под действием выбросов медеплавильного комбината // Экология. 1996. № 3. С. 187—193.

Кацнельсон Б. А., Мажаева Т. В., Привалова Л. И., Безель В. С., Мухачева С. В., Воробейчик Е. Л. О значимости накопления свинца и кадмия в съедобных грибах как факторе риска для здоровья населения // Вест. Урал. мед. науки. 2011. № 1. С. 12—16.

Коломиец Н. Э., Калинкина Г. И., Марьин А. А., Бондарчук Р. А. Экологические аспекты заготовки и использования лекарственного растительного сырья // Изв. Самарского НЦ РАН. 2010. Т. 12, № 1—8. С. 2051—2054.

Лянгузова И. В. Динамика содержания никеля и меди в растениях сосновых лесов Кольского полуострова в условиях аэротехногенного загрязнения // Раст. ресурсы. 2008. Т. 44, вып. 4. С. 91—98.

Михайлова И. Н., Кшнясев И. А. Популяционная гетерогенность содержания металлов в лишайнике *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. // Сиб. экол. журн. 2012. № 3. С. 423—428.

Михайлова И. Н., Шарунова И. П. Динамика аккумуляции тяжелых металлов в талломах эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes* // Экология. 2008. № 5. С. 366—372.

Мухачева С. В. Воспроизводство населения рыжей полевки в градиенте техногенного загрязнения среды // Зоол. журн. 2001. Т. 80, № 12. С. 1509—1517.

Мухачева С. В. Особенности питания рыжей полевки в условиях техногенного загрязнения среды обитания // Сиб. экол. журн. 2005. № 3. С. 523—533.

Мухачева С. В., Безель В. С. Уровни токсических элементов и функциональная структура популяций мелких млекопитающих в условиях техногенного загрязнения (на примере рыжей полевки) // Экология. 1995. № 3. С. 237—240.

Нестерков А. В., Воробейчик Е. Л. Изменение структуры населения беспозвоночных-хортобионтов под действием выбросов медеплавильного завода // Экология. 2009. № 4. С. 303—313.
Сморкалов И. А., Воробейчик Е. Л. Почвенное дыхание лесных экосистем в градиентах загрязнения среды выбросами медеплавильных заводов // Экология. 2011. № 6. С. 429—435.
Трубина М. Р. Содержание тяжелых металлов в сосудистых растениях в зоне действия медеплавильного завода // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Т. 2: Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. Семей Казахстан, 2010. С. 442—446.
Трубина М. Р., Воробейчик Е. Л. Сильное промышленное загрязнение увеличивает β-разнообразие растительных сообществ // Докл. РАН. 2012. Т. 442, № 1. С. 139—141.
Трубина М. Р., Воробейчик Е. Л. Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях в зоне аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода // Раст. ресурсы. 2013. Т. 49, вып. 2. С. 203—222.
Abu-Darwish M. Essential oils yield and heavy metals content of some aromatic medicinal plants grown in Ash-Shoubak Region, South of Jordan // Adv. Env. Biology. 2009. Vol. 3. P. 296—301.
Bagatto G., Crowder A. A., Shorthouse J. D. Concentrations of metals in tissues of lowbush blueberry (*Vaccinium angustifolium*) near a copper-nickel smelter at Sudbury, Ontario, Canada — a factor-analytic approach // Bull. Env. Contam. Toxicol. 1993. Vol. 51, N 4. P. 600—604.
Baranowska I., Srogi K., Włochowicz A., Szczepanik K. Determination of heavy metal contents in samples of medicinal herbs // Pol. J. Env. Studies. 2002. Vol. 11, N 5. P. 467—471.
Barcan V. S. H., Kovnatsky E. F., Smetannikova M. S. Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions // Water, Air Soil Pollut. 1998. Vol. 103. P. 173—195.
Beyer W. N., Pattee O. H., Sileo L., Hoffman D. J., Mulhern B. M. Metal contamination in wildlife living near two zinc smelters // Environ. Pollut. 1985. Vol. 38. P. 63—86.
Broadley M. R., Willey N. J., Wilkins J. C., Baker A. J. M., Mead A., White P. J. Phylogenetic variation in heavy metal accumulation in angiosperms // New Phytol. 2001. Vol. 152. P. 9—27.
Chizzola R., Michitsch H., Franz C. Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria // Eur. Food Res. Technol. 2003. Vol. 216. P. 407—411.
Freitas H., Prasad M. N. V., Pratas J. Analisis of serpentinophytes from north-east of Portugal for trace metal accumulation — relevance to the management of mine environment // Chemosphere. 2004. Vol. 54. P. 1625—1642.
Haider S., Naithani V., Barthwal J., Kakkar P. Heavy metal content in some therapeutically important medicinal plants // Bull. Env. Contam. Toxicol. 2004. Vol. 72, N 1. P. 119—127.
Hussain I., Ullah R., Khurram M. et al. Heavy metals and inorganic constituents in medicinal plants of selected Districts of Khyber Pakhtoonkhwa, Pakistan // African J. Biotechnol. 2011. Vol. 10. P. 8517—8522.
Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace elements from soil to human. Berlin, 2007.
Pöykiö R., Mäenpää A., Perämäki P., Niemelä M., Välimäki V. Heavy metals (Cr, Zn, Ni, V, Pb, Cd) in Lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea* L.) and assessment of human exposure in two industrial areas in the Kemi-Tornio region, Northern Finland // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2005. Vol. 48. P. 338—343.

Sheppard S. C., Sheppard M. I. Lead in boreal soils and food plants // Water, Air Soil Pollut. 1991. Vol. 57—58. P. 79—91.
Trubina M. R. Species richness and resilience of forest communities: combined effects of short-term disturbance and long-term pollution // Plant Ecology. 2009. Vol. 201. P. 339—350.
Zheljazkov V. D., Jeliazkova E. A., Kovacheva N., Dzhurmanski A. Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter // Environ. Exp. Botany. 2008. Vol. 64. P. 207—216.

Институт экологии растений и животных УрО РАН
г. Екатеринбург

Поступило 18 III 2013

CONTENT OF HEAVY METALS IN WILD BERRIES IN THE ZONE UNDER AEROTECHNOGENEOUS IMPACT OF THE MIDDLE URALS COPPER SMELTER (SVERDLOVSK OBLAST)

M. R. Trubina, S. V. Mukhacheva, V. S. Bezel', E. L. Vorobeichik

SUMMARY

Concentrations of heavy metals (Cu, Pb, Zn и Cd) in the wild growing *Fragaria vesca* L., *Rubus idaeus* L., *R. saxatilis* L., *Vaccinium myrtillus* L., *V. vitis-idaea* L. and *Rosa* sp. fruits, collected at different distance from a large copper smelter in the Middle Urals were estimated. Significant interspecific differences and high variation in heavy metals concentrations between samples of the same species within the each sample plot were revealed. In the sites closest to the smelter, maximum permissible concentrations (MPC) of metals in fruits are exceeded in 4—18-fold. Even in 30—60 km from the smelter, MPC for lead and cadmium are exceeded at significant part of samples (up to 93.8 %). Cadmium and lead concentrations are those that increased to the greater extent with decreasing distance to the smelter: 2—7-fold (Cd) and 2—4-fold (Pb). Maximal concentrations of Cd were found in fruts of the *Rosaceae* species (*Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis*, *Rosa* sp.); maximal increase of Cd with decreasing distance to the smelter was revealed in berries of these species also as compared to *Ericaceae* species (*Vaccinium myrtillus*, *V. vitis-idaea*). Maximal concentrations of Pb were recorded in *Rubus idaeus*, *Rosa* sp. and *Vaccinium vitis-idaea* fruits. The results indicate strong decline in the quality of plant food resources because the high concentrations of heavy metals not only in the vicinity of smelter, but even at the considerable distance from it.

Key words: *Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *R. saxatilis*, *Vaccinium myrtillus*, *V. vitis-idaea*, *Rosa*, fruits, plant food resources, accumulation, heavy metals, Cu, Pb, Zn, Cd, copper smelter, industrial pollution, Middle Urals.