

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРЦЕ ПТИЧЬЕМ И ПИЖМЕ ОБЫКНОВЕННОЙ В УСЛОВИЯХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Д. С. Елагина¹, Н. С. Архипова¹, М. Ш. Сибгатуллина², С. С. Рязанов²

¹ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет

²Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

Поступила в редакцию 19.06.2016 г.

Аннотация. В статье представлены результаты анализа содержания тяжелых металлов Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Cd, Pb в фитомассе горца птичьего (*Polygonum aviculare L.*) и пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare L.*) в условиях городской среды во взаимосвязи с эдафическими условиями произрастания и биологическими особенностями растений. Выявлены особенности накопления тяжелых металлов в растениях в онтогенезе. Оценена интенсивность биологического поглощения тяжелых металлов. Установлена корреляция между содержанием флавоноидов и хлорофиллов и некоторыми металлами в растениях горца птичьего.

Ключевые слова: дикорастущие растения, микроэлементный состав, тяжелые металлы, коэффициент биологического поглощения, флавоноиды.

Abstract. The article presents the results of heavy metals (Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Cd, Pb) content analysis in knot grass (*Polygonum aviculare L.*) and ginger plant (*Tanacetum vulgare L.*) phytomass under urban environment conditions in correlation with edaphic conditions of growth and biological peculiarities of plants. The aspects of heavy metals' accumulation in plants were determined. The intensity of heavy metals' uptake was appraised. The correlation in content of flavonoids, chlorophylls and some metals of knot grass plants was determined.

Keywords: wild plants, microelement composition, heavy metals, biological absorption coefficient, flavonoids.

Многие полезные и лекарственные растения, в том числе горец птичий и пижма обыкновенная, приспособлены к произрастанию как в естественных ландшафтах, так и в урбанизированной среде. Эти растения являются источником разнообразных биологически активных веществ и используются населением. Большое практическое значение имеет оценка эколого-медицинской безопасности заготавливаемой для различных нужд фитомассы. Вместе с тем травянистые растения могут быть индикаторами загрязнения урбанизированных территорий, в том числе тяжелыми металлами (ТМ) и даже использоваться в целях фиторемедиации. Обязательным требованием для успешной фиторемедиации является наличие хорошо адаптированной флоры, толерантной к местным почвенным условиям [1].

Город Казань является крупным промышленным центром с высокой интенсивностью антропогенной нагрузки, обусловленной наличием большого числа крупных промышленных предприятий и развитым автотранспортным комплексом. Автотранспорт может быть источником загрязнения окружающей среды ТМ. Так, при истирании тормозных колодок в воздух попадают медь, ванадий, молибден, никель, хром, а при износе покрышек – кадмий, свинец, цинк [2]. В связи с этим выявление характера и уровня загрязнения городских территорий является одной из наиболее актуальных задач, т.к. ее решение является основой для оценки и прогнозирования состояния окружающей среды и здоровья населения.

Формирование химического состава растений в естественных условиях происходит при одновременном воздействии большого количества факторов внешней среды [3, 4], в том числе

геохимических условий экотопа [5] и экзогенного поступления элементов в почву. Очевидно, что на урбанизированных территориях решающим фактором, определяющим элементный состав растений, может быть техногенный. Вместе с тем транслокация ТМ из почвы в растения зависит не только от эдафических факторов, но в еще большей степени от физиолого-биохимических особенностей растений [6, 7].

В связи с этим представляло интерес оценить накопление тяжелых металлов в растениях горца птичьего и пижмы обыкновенной на территории г. Казани в зависимости от их содержания в почве и индивидуальных биологических особенностей растений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования в работе использованы горец птичий (лат. *Polygonum aviculare* L.) и пижма обыкновенная (лат. *Tanacetum vulgare* L.), как одни из наиболее распространенных видов растений урбанизированных территорий [8, 9].

Сбор растений проводили в биотопах, расположенных в разных частях г. Казани, отличающихся условиями рельефа, характером и типом застройки. Участок «Горьковское шоссе» расположен в промышленном районе на ул. Горьковское шоссе с интенсивным движением всех видов транспорта; участок «Университет» – в исторической части города, на территории Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ) на ул. Профсоюзной, на которой движение грузового и общественного транспорта ограничено.

Исследования проводили в период с мая по сентябрь 2013 г. Надземную массу растений горца и пижмы отбирали с площади размером 10 м², на которой выделяли по 4 пробной площадки размером 1 м². Биологическая повторность в одной пробе – 20 экземпляров. Воздушно-сухие образцы травы измельчали в мельнице и озоляли в муфельной печи при температуре 450 °С [10]. На тех же площадках методом конверта с глубины 0-20 см отбирали образцы почвы. Объединенные пробы почвы измельчали, просеивали через сито с диаметром отверстия 1 мм [11].

В образцах почвы определяли содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов. Определение подвижных форм металлов в почвенных образцах осуществляли в ацетатно-аммонийной вытяжке с рН 4.8 (ААБ) [12], валовых форм – с использованием 5 н. азотной кислоты [13].

Содержание тяжелых металлов Zn, Cu, Pb, Fe, Ni, Cr, Co, Cd, Mn в пробах почвы и растений анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Aanalyst 400 (PerkinElmer) на базе аккредитованной лаборатории ИПЭН АН РТ. В водной вытяжке определяли актуальную кислотность почвы в соответствии с общепринятыми методиками [11]. Количественное содержание флавоноидов [9] и хлорофиллов [14] в растительном сырье определяли спектрофотометрическим методом по стандартным методикам. Все аналитические определения проводили в трех повторностях.

Для количественной оценки степени загрязнения почв рассчитывали коэффициент техногенной концентрации элемента (K_c):

$$K_c = K_{\text{общ}} / K_{\text{фон}}, \quad (1)$$

где $K_{\text{общ}}$ – содержание элемента в исследуемой почве; $K_{\text{фон}}$ – содержание элемента в фоновой почве.

Расчет суммарного показателя загрязнения (Z_c):

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n-1), \quad (2)$$

где K_c – коэффициенты техногенной концентрации, превышающие 1;

n – число элементов с $K_c > 1$.

При этом уровень загрязнения считается низким, если Z_c находится в пределах 0-16; средним (умеренно опасным), если $Z_c = 16-32$; высоким (опасным), если $Z_c = 32-128$; очень высоким (чрезвычайно опасным), если $Z_c > 128$ [15, 16].

Для характеристики интенсивности поглощения элементов растениями из почвы рассчитывали коэффициент биологического поглощения (КБП), как отношение содержания металла в растении на валовое содержание его в почве. Значение индекса от 1 до 10 указывает на интенсивную аккумуляцию элемента растением; от 0.1 до 1 – среднюю аккумуляцию; от 0.01 до 0.1 – слабое поглощение; от 0.001 до 0.01 – на отсутствие биологической аккумуляции элемента [4].

Индекс аккумуляции (количественный показатель перехода химических элементов из почвы в растение) рассчитывается как отношение концентрации элемента в воздушно-сухой массе органов растения (мг/кг) к концентрации подвижных форм соединений элемента в почве (мг/кг).

Достоверность различий между вариантами оценивали по критерию Краскела-Уоллиса. Корреляционный анализ данных проводился

с использованием коэффициента корреляции Спирмена (r_s). Математическая, статистическая обработка данных проводилась с помощью стандартных пакетов Microsoft Excel 2010.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Почвенный покров в районах города, где расположены участки исследования, представлен преимущественно, урбаноземами, которые относят к роду глееватые почвы, разновидности супесчаные и суглинистые [17]. Определение pH почвенных вытяжек показало, что исследованные почвы имеют слабо-щелочную реакцию среды. Содержание тяжелых металлов в почве исследуемых участков представлено в таблице 1.

Участки отличались по содержанию валовых и подвижных форм элементов в почве. Валовое содержание всех элементов в почве было выше на участке Университет. Содержание подвижных форм Zn, Pb, Cr, Cd, Co и Mn в почвах также было выше на участке Университет, тогда как Cu, Fe, Ni – на участке Горьковское шоссе. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена указал на наличие достоверных зависимостей ($p < 0.05$) между содержанием валовых и подвижных форм определяемых элементов, за исключением Fe, Ni и Cd, на обоих исследованных участках.

Превышений ОДК валовых форм ТМ в почвах, установленных для близких к нейтральным, нейтральным (суглинистым и глинистым) группам почв с $pH > 5.5$, в исследованных пробах почвы не обнаружено.

Сопоставление концентрации ТМ в исследованных почвах с региональным фоновым содержанием позволяет судить о наличии или отсутствии техногенного загрязнения. Сравнение валового содержания элементов в почве с регио-

нальным фоном показало превышение такового по Zn, Cu, Pb, Cr и Cd – на участке Университет от 1.9 до 3.6 раз, а на Горьковское шоссе до 1.6 раз. Следовательно, исследованные урбаноземы подвергаются значительному техногенному загрязнению ТМ [21, 22].

При загрязнении почв двумя и более ТМ важным критерием их качества является суммарный показатель загрязнения (Z_c), который определяет уровень загрязнения исследованных участков как низкий. Однако, на участке Университет ($Z_c = 11.0$) он был в 4 раза выше, чем на участке Горьковское шоссе ($Z_c = 2.6$). Вероятно, это обусловлено различным характером техногенной нагрузки – нагрузка на почвы на участке Университет связана с прямым загрязнением почвы строительным мусором, нагрузка на почвы участка Горьковское шоссе связана, в первую очередь, с загрязнением приземного слоя атмосферного воздуха.

Сравнение с гигиеническими нормативами выявило превышение ПДК подвижных форм Pb в почвах на обоих участках – в 2 раза на Горьковском шоссе и в 3 раза на участке Университет, а также незначительное превышение подвижных форм Zn на участке Университет. В литературе имеются данные об аналогичном превышении ПДК по Pb в 1.2-2.6 раз, зафиксированному во дворе Университета [3].

Таким образом, несмотря на то, что Z_c характеризует уровень загрязнения исследованных участков как низкий, по содержанию отдельных ТМ почвы можно отнести к загрязненным, причем на участке Университет в большей степени.

Улица Горьковское шоссе относится к территориям, где в результате воздействия автотранспорта в приземном слое атмосферы отмечаются концентрации загрязняющих веществ, значительно превышающие ПДК [23]. Вероятно, этим об-

Таблица 1.

Содержание валовых (в) и подвижных (п) форм металлов в почве исследуемых участков (мг/кг)

Участок	Форма	Zn	Cu	Mn	Fe	Ni	Cr	Co	Cd	Pb	pH
Горьковское шоссе	в	26.25 ±2.59	11.97 ±1.25	53.31 ±0.89	3202.3 ±1.25	5.16 ±0.55	4.56 ±0.17	1.58 ±0.14	0.33 ±0.08	16.07 ±0.87	8.1
	п	7.01 ±0.17	2.62 ±0.39	22.66 ±1.06	42.47 ±1.23	0.59 ±0.30	0.14 ±0.04	0.069 ±0.04	0.052 ±0.03	12.32 ±1.75	
Университет	в	80.23 ±0.78	33.94 ±0.72	212.13 ±1.73	6462.70 ±1.65	10.43 ±0.23	5.69 ±0.36	2.69 ±0.09	0.40 ±0.04	44.77 ±0.96	7.8
	п	29.04 ±2.01	1.65 ±0.05	95.81 ±1.32	26.33 ±1.25	0.57 ±0.27	0.25 ±0.18	0.08 ±0.03	0.15 ±0.03	18.34 ±1.32	
ОДК (мг/кг) [18]	в	220	132	-	-	80	-	-	2	130	
ПДК (мг/кг) [19]	п	23	3	140	-	4	6	5	-	6	
Фон (мг/кг) [20]	в	37	9	300	-	11	3	5	0.2	14	

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие местный геохимический фон тяжелых металлов.

условлено превышение ПДК подвижных форм Pb в почве и повышенное содержание ряда других ТМ на участке Горьковское шоссе. Однако на участке Университет, который испытывает меньшую нагрузку от воздействия автотранспортных потоков, содержание ТМ в почве оказалось выше, чем на участке Горьковское шоссе. Возможно, это связано с последствиями крупномасштабных строительных работ в период с 2002 по 2004 годы на территории КФУ, в результате которых захламление поверхности почвы строительным мусором привело к значительному загрязнению ТМ.

Степень обеспеченности почвы биологически доступными формами микроэлементов является наиболее значимым фактором, влияющим на минеральное питание растений. Долю доступных для поглощения растениями ТМ в почве определяли как процентное содержание подвижных форм ТМ от содержания их валовых форм. По нашим данным, расположение ТМ по доступности для участка Горьковское шоссе соответствовало ряду (%): Pb (76.66) > Mn (42.50) > Zn (26.7) > Cu (21.89) > Cd (15.76) > Ni (11.43) > Co (4.37) > Cr (3.07) > Fe (1.33); для участка Университет – Mn (45.17) > Pb (40.96) > Cd (37.5) > Zn (36.20) > Ni (5.47) > Cu (4.86) > Cr (4.39) > Co (2.97) > Fe (0.41).

Установлено, что максимальная доступность в почвах исследованных участков характерна для Pb и Mn, минимальная – для Fe. Известно, что щелочная среда почвенных растворов способствует переводу подвижных соединений Fe в неподвижную (нерастворимую) форму [24]. Доля доступного Cd в городских почвах относительно высока, причем на участке Университет в 2 раза выше, чем на участке Горьковское шоссе. Следует отметить, что повышенное содержание Cd в почвах РТ является природной геохимической особенностью региона [25]. Pb и Cd – элементы

класса опасности и контроль за их содержанием в почве, особенно подвижных форм, является важной составляющей частью почвенно-химического мониторинга урбанизированных территорий.

Содержание элементов в почве является одним из факторов, определяющих микроэлементный состав растений. Коэффициент ранговой корреляции Спирмена показал наличие достоверной положительной корреляции ($p < 0,05$) между содержанием Fe, Ni, Cr, Pb в изученных растениях и их концентрацией в почве. Что касается других металлов, то в этих случаях можно говорить лишь о тенденциях к повышению или снижению содержания того или иного металла в растениях с увеличением его концентрации в почве. Корреляционные зависимости для них были недостоверными.

Элементный анализ позволил выявить некоторые особенности накопления ТМ в траве горца и пижмы в условиях городской среды (табл.2).

Исследования показали, что содержание ТМ в растениях горца и пижмы, произрастающих на территории города, не выходит за пределы среднемировых значений содержания ТМ в растительности [28]. Однако сравнение с региональным фоном, в качестве которого была выбрана растительность Волжско-Камского государственного природного биосферного заповедника, позволило выявить техногенную составляющую в формировании элементного состава горца и пижмы в условиях города. Так, содержание Zn и Cu в растениях обоих видов, содержание Ni и Cr – в растениях горца, Cd – в растениях пижмы оказалось значительно выше фоновых значений. Выше было отмечено превышение регионального фона содержания этих же элементов (за исключением Ni) в почвах исследованных участков.

Сравнительный анализ содержания микроэлементов в растениях отдельных видов на разных

Таблица 2.

Содержание ТМ в растениях горца птичьего и пижмы обыкновенной на исследуемых участках (мг/кг)

Элемент	Горьковское шоссе		Университет		ПДК [26]	Региональный фон в растительности на незагрязненных почвах [27]
	Горец	Пижма	Горец	Пижма		
Zn	52.28±0.65	87.79±1.76	58.20±0.74	89.59±1.42	50	30
Cu	16.49±1.81	20.48±2.71	11.64±0.81	26.31±1.35	30	4.55
Mn	20.81±2.52	31.09±0.86	17.81±2.71	35.09±1.08	-	127
Fe	93.78±1.35	80.70±2.10	112.75±2.16	74.81±1.03	-	129
Ni	3.94±1.49	2.04±0.77	4.87±1.33	1.79±0.78	-	1.96
Cr	3.72±2.02	0.88±0.36	5.19±1.68	0.58±0.06	-	0.38
Co	0.26±0.09	0.85±0.46	0.19±0.01	0.06±0.05	-	0.29
Cd	0.13±0.02	1.96±1.14	0.10±0.01	0.44±0.26	0.03	0.21
Pb	0.99±0.27	0.50±0.13	2.39±0.22	0.84±0.05	5.0	1.31

участках показал, что в траве горца содержание Zn, Fe, Cr, Ni, Pb было выше на участке Университет, чем на участке Горьковское шоссе в 1,1-2,4 раз. Mn, Cd, Co и Cu, напротив, было больше в образцах с участка Горьковское шоссе в 1,2-1,4 раза. Сравнение с ПДК показало превышение по Cd в 3,3 и 4,3 раза на участке Университет и Горьковское шоссе соответственно, а также незначительное превышение по Zn.

В траве пижмы содержание Mn, Cu и Pb в 1,1-1,7 раза было выше на участке Университет, чем Горьковское шоссе, тогда как Fe, Cr, Co и Cd, напротив, выше на Горьковское шоссе в 1,1-4,5 раза. Сравнение с ПДК нормируемых элементов показало превышение содержания Cd в растениях в 15 и 65 раз, по Zn – в 1,8 раз на участке Университет и Горьковское шоссе соответственно. По Cu и Pb превышений ПДК в исследованных образцах не наблюдали.

Учитывая различный характер техногенного воздействия на исследованные участки, а именно промышленные и автотранспортные выбросы на участке Горьковское шоссе и последствия загрязнения почвы строительным мусором на участке Университет, можно предположить и разный характер поглощения ТМ растениями. На участке Горьковское шоссе повышенное содержание ТМ в растениях может свидетельствовать о преимущественном фолитарном поступлении, особенно при низком уровне доступных форм в почве, на участке Университет – о корневом.

Таким образом, высокое содержание ряда ТМ в исследованных растениях не только указывает на выше установленный характер экологической обстановки в местах их произрастания, но, попадая в пищевые цепи, может представлять опасность для здоровья населения.

Как видно из таблицы 3, в траве горца и пижмы наиболее интенсивно накапливались Zn, Cu и Cr. Элементами средней интенсивности аккумуляции были Fe, Ni и Co, а Pb и Mn являлись элементами слабого захвата.

Сравнение аккумуляционной способности горца и пижмы двух исследуемых участков с ко-

личеством доступной для поглощения растениями формы элементов (см. выше ряды доступности) в почве показало, что Pb и Cd в большей степени накапливались в образцах с территорий, где доля доступных форм этих элементов была в 2 раза ниже. Тогда как содержание Zn и Co в траве горца и пижмы возрастало с увеличением доступных форм этих металлов в почве.

Известно, что некоторые растения способны потреблять микроэлементы из труднорастворимых соединений. Так, С.П. МакГрат с соавт. [7] показали, что гипераккумулирующие растения рода *Thlaspi* поглощают из необменного почвенного пула Zn более 90% этого элемента. Однако другие растения могут потребить менее 1% подвижных микроэлементов, даже если почвенные условия позволяют ТМ перейти в раствор [29].

Горец, в отличие от пижмы, аккумулировал такие элементы как Fe, Ni, Cr (Университет) и Mn (Горьковское шоссе), именно на тех участках, где доля доступных форм была ниже. Следовательно, горец является концентратором этих металлов. Сравнение аккумуляционной способности горца и пижмы показало, что содержание Fe, Ni, Cr и Pb было достоверно выше ($p < 0,05$) в траве горца, чем пижмы.

В траве пижмы содержание Cu было выше в образцах с территории, где содержание ее доступной для поглощения растениями формы было в 4,5 раза ниже (Университет), т.е. пижма является концентратором данного металла.

Элементный анализ позволил выявить некоторые особенности накопления ТМ в траве горца птичьего и пижмы обыкновенной в онтогенезе. Для удобства интерпретации полученных данных использовали коэффициент биологического поглощения (КБП), средние значения по двум площадкам которого приведены в таблице 4.

КБП элементов исследованных растений изменялся как в ходе онтогенеза, так и в зависимости от вида. В июне отмечена интенсивная аккумуляция горцем двух элементов (Zn, Cu), тогда как в сентябре – четырех (Cu, Zn, Ni, Cr). Для пижмы в июле отмечено накопление Zn и Cd, а в августе-

Таблица 3.

Индексы аккумуляции ТМ растениями горца птичьего и пижмы обыкновенной

Участки исследования	Элемент	Zn	Cu	Mn	Fe	Ni	Cr	Co	Cd	Pb
Горьковское шоссе	Горец	8.43	5.24	0.79	2.13	3.29	7.99	1.24	3.55	0.06
	Пижма	4.79	3.55	0.81	1.3	3.33	4.32	7.85	15.86	0.03
Университет	Горец	2.26	7.87	0.23	4.3	5.17	10.6	2.31	0.77	0.14
	Пижма	3.09	15.95	0.37	2.85	3.14	2.3	0.75	2.97	0.05

сентябре уже пяти металлов – Zn, Cu, Co, Cd, Mn. Причем в цветах пижмы указанные элементы накапливались до 4 раз в большем количестве, чем в траве. Этот факт требует более детального исследования, т.к. цветки пижмы активно заготавливаются и используются в медицинских целях [9]. Следует отметить, что к концу вегетации (август, сентябрь) растения пижмы интенсивно поглощали Co, Cd и Mn, а растения горца – Cr и Ni.

Повышение КБП металлов в августе-сентябре по сравнению с июнем-июлем, по-видимому, свидетельствует о существовании механизма, препятствующего избыточному накоплению металлов у исследованных растений в середине вегетационного периода и о снижении его функционирования в конце. Литературные данные показывают, что различия в сезонной зависимости аккумулирующей способности растений связаны с их видовыми и биологическими особенностями. Некоторые виды растений, несмотря на очень близкое систематическое положение, кардинально различаются по динамике поглощения ТМ в онтогенезе [4].

В течение всего периода вегетации КБП Fe и Pb был значительно меньше единицы, следовательно, эти элементы слабо захватывались растениями пижмы и горца, что может свидетельствовать о наличии физиологического барьера, препятствующего накоплению данного элемента растениями, несмотря на высокую долю его до-

ступных форм в почве. Fe, напротив, характеризуется самой низкой долей подвижной формы на исследованных нами участках, что, вероятно, и обусловило слабый биологический захват этого металла растениями. Cd легче, чем Pb, поглощается корневой системой и листьями, что подтверждают более высокие коэффициенты поглощения данного элемента. Cd, активно нарушающий работу ферментных систем [30], опасен для жизнедеятельности растений. Примечательно, что Cd накапливался только в растениях пижмы, в связи с этим можно сделать предположение о более эффективной регуляции поглощения этого элемента растениями горца птичьего.

Трава горца птичьего содержит большое количество аскорбиновой кислоты, витамины E, K, каротин, флавоноиды, дубильные вещества, эфирное масло, фенолкарбоновые кислоты. Наиболее значительной группой соединений в траве горца птичьего являются флавоноиды [9].

Из литературы известно, что сильнейшими ингибиторами фотосинтеза, благодаря которому происходит образование различных органических соединений, в том числе и биологически активных, являются тяжелые металлы [31, 32]. В связи с этим была предпринята попытка оценить содержание флавоноидов и суммы хлорофиллов в растительном сырье горца птичьего в онтогенезе в условиях городской среды (табл. 5).

Таблица 4.

Зависимость коэффициента биологического поглощения ТМ от фазы онтогенеза исследованных растений

Месяц сбора	Вид растения	Zn	Cu	Mn	Fe	Ni	Cr	Co	Cd	Pb
Май	Горец	2.63	1.14	0.45	0.03	0.59	0.52	0.13	0.30	0.05
Июнь	Горец	2.63	1.25	0.40	0.02	0.33	0.22	0.11	0.42	0.04
	Пижма	0.82	0.61	0.07	0.02	0.12	0.05	0.01	0.76	0.02
Июль	Горец	1.86	1.05	0.27	0.04	0.42	0.27	0.0006	0.7	0.04
	Пижма	1.11	0.64	0.18	0.01	0.1	0.05	0.14	1.10	0.01
	Пижма (цветы)	1.74	0.94	0.62	0.02	0.64	0.22	0.67	4.24	0.02
Август	Горец	1.19	1.59	0.30	0.03	0.56	0.50	0.21	0.28	0.05
	Пижма	1.88	1.20	0.85	0.04	0.86	0.45	0.82	4.99	0.05
	Пижма (цветы)	7.75	2.04	1.20	0.03	0.43	0.14	1.26	8.23	0.05
Сентябрь	Горец	2.27	1.86	0.53	0.06	1.91	2.57	0.37	0.33	0.13
	Пижма	9.57	1.55	1.46	0.04	0.62	0.30	1.57	19.39	0.05

Таблица 5.

Сводные данные по содержанию суммы флавоноидов (% на сухую массу) и суммы хлорофиллов (мг/г сухой массы) в траве горца птичьего

Месяц		Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь
Флавоноиды	Горьковское шоссе	5.07±0.68	2.69±0.12	9.60±0.22	2.75±0.19	3.88±0.54
	Университет	4.56±0.12	5.52±0.09	5.49±0.32	3.53±0.07	3.89±0.31
Хлорофиллы	Горьковское шоссе	1.62±0.04	1.63±0.02	3.66±0.02	1.93±0.02	1.94±0.11
	Университет	1.62±0.09	1.74±0.09	2.75±0.06	1.96±0.1	1.47±0.05

Выявлено изменение содержания флавоноидов и хлорофиллов в течение вегетации в траве горца птичьего. Возрастание количества флавоноидов наблюдали в периоды май-июль (вегетативная фаза-фаза цветения) и незначительное увеличение – август-сентябрь (плодоношение). В период с июля по август на исследуемых участках содержание флавоноидов снижалось. В литературе [33] отмечено аналогичное изменение в динамике суммы флавоноидов в надземной части горца: больший максимум – в вегетативной фазе, и меньший – в фазе начала плодоношения. К концу вегетации происходит сначала резкое, а потом постепенное снижение суммы флавоноидов.

Содержание суммы хлорофиллов в исследованных образцах горца птичьего также возрастало в период с мая по июль, затем снижалось и в августе-сентябре оставалось прежним или убывало. Это может быть связано с особенностями онтогенеза. В этот период прекращался активный рост растения и происходил переход к фазе плодоношения.

Рассчитанные коэффициенты корреляции концентрации ТМ в траве горца и суммы биологически активных веществ показали тесную положительную корреляционную связь между показателями на участке Университет для таких металлов как Zn, Cu, Cd, Mn, Fe и Pb, а на участке Горьковское шоссе – Cd (табл. 6).

В остальных случаях корреляционная зависимость была отрицательной – наиболее высокая на участке Университет для Ni, Cr и Co, а на участке Горьковское шоссе – Co, Cu и Mn.

Анализ зависимости содержания ТМ и хлорофиллов в траве горца также выявил высокую положительную корреляцию с такими ТМ, как Cu, Pb, Fe и Cd и отрицательную – с Co и Mn. Полученные данные согласуются с литературными. По данным ряда исследователей в состав ферментов, обеспечивающих фотосинтез, входят Mn, Fe, Cu. При этом на каталитическое воздействие влияет присутствие Co [34].

В целом анализ значений коэффициента ранговой корреляции показал, что на участке Университет, где уровень техногенной нагрузки на почву был выше, наблюдали меньшее ингибирующее влияние всех рассматриваемых элементов на все биосинтетические процессы, чем на участке Горьковское шоссе. Можно предположить, что на участке Университет сформировалась более устойчивая к ТМ популяция горца. Так в литературе есть сведения о формировании металлоустойчивых экотипов и металлофитной флоры [4].

Особенно хотелось отметить зависимость синтеза флавоноидов и хлорофиллов в исследованных образцах от концентрации в них Cd. Известно, что Cd негативно влияет на большинство физиологических показателей растения [35], ингибирует биосинтетическую активность клеток. Нами зафиксировано превышение ПДК Cd в 15 раз, при этом мы наблюдали высокую положительную корреляцию между содержанием этого металла и биосинтезом флавоноидов и хлорофиллов. Отмечены случаи толерантности растения к различным концентрациям Cd путем связывания его различными фитохелатинами, в том числе имеются сведения о хелатирующей способности флавоноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе нашего исследования было установлено:

1. Почвы на участке Университет по сравнению с почвами на участке Горьковское шоссе характеризуются большим содержанием как валовых, так и подвижных форм большинства ТМ. Суммарный показатель загрязнения на участке Университет превышает суммарный показатель загрязнения на участке Горьковское шоссе. Обнаружено превышение ПДК подвижных форм Pb в почвах на участке Университет в 3 раза, на участке Горьковское шоссе – в 2 раза. Установлено повышенное содержание валовых форм Zn, Cu, Pb, Cr и Cd в почвах по сравнению с региональным

Таблица 6.

Коэффициенты ранговой корреляции содержания тяжелых металлов с содержанием флавоноидов (в числителе) и хлорофиллов (в знаменателе) в траве горца птичьего

Элемент	Zn	Cu	Mn	Fe	Ni	Cr	Co	Cd	Pb
Участки исследования									
Горьковское шоссе	-0.37 -0.38	-0.58 -0.39	-0.43 -0.62	0.17 0.13	-0.19 -0.18	-0.21 -0.19	-0.61 -0.53	0.84 0.89	-0.16 -0.15
Университет	0.81 -0.11	0.97 0.63	0.88 0.28	0.08 0.74	-0.77 -0.47	-0.81 -0.47	-0.75 -0.13	0.79 0.43	0.21 0.94

фоном, при этом более значительное на участке Университет.

2. Определено содержание ТМ в растениях горца и пижмы, произрастающих в условиях г. Казани. Установлено превышение ПДК Cd в фитомассе растений горца и пижмы в 15 и 65 раз соответственно, Zn – в 1.8 раз. Показано, что интенсивность поглощения Pb и Cd растениями возрастает со снижением их доступных форм в почве, Zn и Co – с увеличением их доступных форм в почве. Установлена видоспецифичность аккумулирующей способности растений – горец является концентратором Fe, Ni, Cr и Mn, пижма – Cu.

3. Биологическое поглощение элементов растениями горца и пижмы изменялось в течение онтогенеза. Исследованные виды характеризовались интенсивной аккумуляцией таких эссенциальных элементов как Zn и Cu в течение всего вегетационного периода (КБП > 1). Fe и Pb, напротив, характеризовались отсутствием биологического захвата (КБП < 0,01). Остальные элементы характеризовались средним и слабым биологическим захватом (КБП от 0,01 до 0,1) до середины вегетационного периода, а к концу вегетации наблюдали повышение значения КБП Mn, Ni, Cr, Co и, в особенности, Cd в системе «почва-растение» (КБП > 1).

4. Отмечено ингибирующее влияние всех рассматриваемых ТМ (кроме Cd) на биосинтез флавоноидов и хлорофиллов в траве горца птичьего на участке Горьковское шоссе (отрицательная корреляционная связь), на участке Университет подобного эффекта не наблюдали (положительная корреляционная связь). Выявленная высокая положительная взаимосвязь содержания БАВ и ТМ в растениях на участке Университет косвенно свидетельствует о формировании эдафотипа горца птичьего, устойчивого к техногенной нагрузке.

5. Результаты проведенных исследований показали, что анализируемые виды растений аккумулируют некоторые тяжелые металлы, выступая своеобразной фильтрационной системой, что актуально с позиции оценки качества лекарственного растительного сырья, а также прогнозирования возможностей фиторемедиации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad M.N.V. Metal-tolerant plants: biodiversity prospecting for phytoremediation technology / M.N.V. Prasad, H. Freitas – Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. — Chapter 25. — P. 483-506.

2. Сельскохозяйственная экология / Под ред. А.В. Голубев, Н.А. Мосиенко. — Саратов: Изд-во Саратовской гос. с/х академии, 1997. — 418 с.

3. Валеева Г.Р. Роль отдельных факторов в формировании элементного состава растений / Г.Р. Валеева // Автореф. дис.... канд. химич. наук. — Казань. — 2004. — 24 с.

4. Башмаков Д.И. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений / Д.И. Башмаков, А.С. Лукаткин; под общ.ред. проф. А.С.Лукаткина. — Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. — 236 с.

5. Экологические аспекты заготовки и использования лекарственного растительного сырья / Н.Э. Коломиец [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2010. — Том 12. Вып. 1-8. — С. 2051-2054.

6. Zink and cadmium uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution / B. Knight [et al.] // Plant Soil. — 1997. — V. 197. — P. 71-78.

7. McGrath S.P. Heavy metals uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils / S.P. McGrath, Z.G. Shen, F.J. Zhao // Plant Soil. — 1997. — V. 188. — P. 153-159.

8. Атлас сосудистых растений Татарстана / Т.В. Рогова [и др.]. — Казань: Изд-во Идел-Пресс, 2008. — 304 с.

9. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1990. Вып. 2. 400 с.

10. ГОСТ 30692-2000. Межгосударственный стандарт. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия.

11. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 689 с.

12. РД 52.18.289-90. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

13. РД 52.18.191-89. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

14. Гавриленко В.Ф. Большой практикум по физиологии растений. Фотосинтез. Дыхание / В.Ф. Гавриленко, М.Е. Ладыгина, Л.М. Хан-

добины // Учеб. пособие. — М.: Высш. школа, 1975. — 392 с.

15. Инструкция 2.1.7.11-12-5-2004. Гигиеническая оценка почвы населенных мест: утв. Минвом здравоохранения РБ. — Минск, 2004. — 39 с.

16. Титова В.И. Агро- и биохимические методы исследования состояния экосистем: учеб. пособие для вузов / В.И. Титова, Е.В. Дабахова, М.В. Дабахов. — Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2011. — 170 с.

17. Экология города Казани. — Казань: Изд-во Фэн Академии наук РТ, 2005. — 576 с.

18. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. — М., 2009. — 4 с.

19. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. — М., 2006. — 15 с.

20. Тунакова Ю.А. Экологический мониторинг металлов на территории г. Казани / Ю.А. Тунакова, Д.В. Иванов. — Казань: Отечество, 2006. — 298 с.

21. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю.В. Алексеев. — Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. — 142 с.

22. Сибиркина А.Р. Особенности накопления бериллия различными видами трав соснового бора Семипалатинского Прииртышья // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 3; URL: www.science-education.ru/103-6028 (дата обращения: 12.03.2016).

23. Шагидуллин А.Р. Расчет загрязнения атмосферы г. Казани выбросами автотранспорта / А.Р. Шагидуллин, Р.А. Шагидуллина // Экология и промышленность России. — 2013. — №4. — С. 51-55.

24. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в окружающей среде / В.Б. Ильин, М.Д. Степанова. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 80 с.

25. Иванов Д.В. Кларки металлов в почвах и аллювиальных отложениях островных ланд-

шафтов Куйбышевского водохранилища / Д.В. Иванов, Б.Р. Григорьян, Т.А. Фасхутдинова // Казанский медицинский журнал. — 1994. — Т.75. — №1. — С. 34-38.

26. ОСТ 10242-2000. Корма травяные искусственно высушенные. Технические условия.

27. Оценка биогеохимического состояния травянистых растений и почв Волжско-Камского заповедника / М.Ш. Сибгатуллина [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Естественная серия. — 2014. — Том 156, Книга 2. — С. 87-102.

28. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. — М.: Мир, 1989. — 493 с.

29. Ягодин Б.А. Применение удобрений и охрана окружающей среды / Б.А. Ягодин. — М.: Агропромиздат, 1989. — С. 626-649.

30. Schutzendubel A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal and induced oxidative stress and protection by mycorrhization / A. Schutzendubel, A. Polle // Oxford Journals, Life Sciences, Journal of Experimental Botany. — Vol. 53. — 2001. — P. 1351–1365.

31. Лотош В.Е. Экология природопользования / В.Е. Лотош. — Екатеринбург: Полиграфист, 2001. — 540 с.

32. Davies K. Plant Pigments and their Manipulation / K. Davies // Annual Plant Reviews - 2009. — Vol. 14. — P. 1-23.

33. Петрова Д.Н. Совершенствование методов анализа ряда флавоноидсодержащих растений / Д.Н. Петрова // дисс... канд. фарм. наук. — Казань. — 2015. 149 с.

34. Алексеенко В.А. Геоботанические исследования для решения ряда экологических задач и поисков месторождений полезных ископаемых / В.А. Алексеенко. — М.: Логос, 2011. — 244 с.

35. Panda S.K. Proline accumulation and lipid peroxidation in wheat seedlings exposed to cadmium toxicity / S.K. Panda // Proc. Nat. Acad. Sci., India. B. — 2001. — V. 71, № 34. — P. 255-258.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Елагина Д. С., аспирант кафедры биоэкологии, гигиены и общественного здоровья

E-mail: elagina.darya@gmail.com

Тел.: (843)236-81-16

Kazan (Volga) Federal University

Elagina D. S., post-graduate student of the Department of bioecology, hygiene and public health

E-mail: elagina.darya@gmail.com

Ph.: (843)236-81-16

Елагина Д. С., Архипова Н. С., Сибгатуллина М. Ш., Рязанов С. С.

*Архипова Н. С., к.б.н., доцент кафедры био-
экологии, гигиены и общественного здоровья*

E-mail: nsarhipova@kpfu.ru

Тел.: (843)236-81-16

*Arkhipova N. S., Associate Professor of the
Department of bioecology, hygiene and public health*

E-mail: nsarhipova@kpfu.ru

Ph.: (843)236-81-16

*Институт проблем экологии и недропользова-
ния Академии наук республики Татарстан*

Сибгатуллина М. Ш., к.б.н., ученый секретарь

E-mail: sibmad@list.ru

Тел.: (843) 298-59-65

*Research Institute for Problems of Ecology and
Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences*

Sibgatullina M. Sh., PhD, Scientific Secretary

E-mail: sibmad@list.ru

Ph.: (843) 298-59-65

*Рязанов С. С., научный сотрудник лаборато-
рии экологии почв*

E-mail: erydit@yandex.ru

Тел.: (843) 298-59-65

*Ryazanov S. S., Research Fellow Laboratory of
Soil Ecology*

E-mail: erydit@yandex.ru

Ph.: (843) 298-59-65