УДК 582.29, 581.5, 550.462

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ КУСТИСТЫМИ ЭПИФИТНЫМИ ЛИШАЙНИКАМИ В РЕСПУБЛИКАХ АЛТАЙ И ХАКАСИЯ

[1]Шевченко В.П., [1]Стародымова Д.П., [2]Афанасьева А.А., [3]Бычков А.Ю., [4]Бычкова Я.В., [5]Конева В.В., [6,2]Саввичев А.С.

[1]ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова» Российской академии наук, Москва, e-mail: vshevch@ocean.ru, d.smokie@gmail.com;
[2]ГБОУ «Лицей № 1553 имени В.И. Вернадского», Москва, e-mail: anna-manunya@mail.ru;
[3]ФГОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Геологический факультет, Москва, e-mail: andrewbychkov@rambler.ru;
[4]ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии» Российской академии наук, Москва, e-mail: yanab66@yandex.ru;
[5]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Биологический институт, Томск, e-mail: collema@mail.ru;
[6]ФГБУН «Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского» Российской академии наук, Москва, e-mail: savvichev@mail.ru

Целью исследования была оценка вклада природных и антропогенных источников в обогащение тяжелыми металлами кустистых эпифитных лишайников в Республиках Алтай и Хакасия. Авторы работы отобрали 11 проб кустистых эпифитных лишайников рода Usnea в Республике Алтай в летние месяцы 2008 и 2013 гг. и в Республике Хакасия по берегам реки Абакан летом 2013 г. Пробы были высушены в сушильном шкафу при температуре 40–50 °С, очищены от примесей и растерты в агатовой ступке растирочной машинки FRITSCH pulversette (Германия). Элементный состав наших проб был определён после разложения их порошков в тефлоновых стаканах смесью сильных кислот (HNO_3, HCl и HF) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре XII ICP-MS Thermo Scientific. Наиболее высокие содержания в основном литогенных элементов (Ti, Th, Nb, Cr, U, V, Co) отмечены на юге-востоке Алтая и на одной из точек долины р. Абакан, расположенных вблизи сухих степных районов, где возрастает поступление пыли в воздух. Из-за естественной преграды – Абаканского хребта – тяжёлые металлы из промышленных центров Кемеровской области (Кузнецкий угольный бассейн, г. Кемерово) не оказывают сильного загрязнения на район Северо-Восточного Алтая и верхнее течение реки Абакан. Дальний воздушный перенос оказывает существенное влияние на содержание в эпифитных лишайниках изученных районов таких элементов, как свинец, цинк, кадмий, висмут. Результаты данной работы могут быть использованы при оценке степени загрязнения тяжелыми металлами окружающей среды на юго-западе Сибири.

Ключевые слова: тяжелые металлы, эпифитные лишайники, Алтай, Хакасия, эоловый перенос, загрязнение

PECULIARITIES OF HEAVY METALS ACCUMULATION BY FRUTICOSE EPIPHYTIC LICHENS IN ALTAI AND KHAKASSIA REPUBLICS

[1]Shevchenko V.P., [1]Starodymova D.P., [2]Afanaseva A.A., [3]Bychkov A.Y., [4]Bychkova Y.V., [5]Koneva V.V., [6,2]Savvichev A.S.

[1]Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, e-mail: vshevch@ocean.ru, d.smokie@gmail.com;
[2]Vernadsky Lycee № 1553, Moscow, e-mail: anna-manunya@mail.ru;
[3]Lomonosov Moscow State University, Geological Department, Moscow, e-mail: andrewbychkov@rambler.ru;
[4]Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, e-mail: yanab66@yandex.ru;
[5]National Research Tomsk State University, Biological Institute, Tomsk, e-mail: collema@mail.ru;
[6]Vinogradsky Institute of Microbiology RAS, Moscow, e-mail: savvichev@mail.ru

The aim of this study is to estimate the role of natural and anthropogenic factors in enrichment of fruticose epiphytic lichens in the Altai Republic and Khakassia Republic by heavy metals. The authors collected 11 samples of fruticose epiphytic lichens of Usnea genera in Altai Republic in summer of 2008 and 2013 and in Khakassia Republic along Abakan River in summer 2013. Lichen samples were dried at 40–50 °C, cleaned from impurities and ground using agate mortar of FRITSCH pulversette (Germany). Elemental composition of ground lichens was determined by the mass-spectrometry with inductively-coupled plasma method (ICP-MS) at XII ICP-MS Thermo Scientific mass-spectrometer after their digestion in teflon vessels by mixture of strong acids (HNO_3, HCl and HF). Highest content of litogenic mainly elements (Ti, Th, Nb, Cr, U, V, Co) have been registered in samples from south-eastern part of Altai and at 1 site in Abakan River valley situated close to dry step areas where soil dust supply to the atmosphere exists. Heavy metals aeolian transport from industrial centers of Kemerovo Region (Kuznetsky coal basin and Kemerovo city) doesn't influence strongly at the elemental composition of lichens in north-eastern Altai and up-stream Abakan River valley. Long-range aeolian transport of lead, zinc, cadmium and bismuth influences strongly at their content in studied lichen samples. The results of this work could be used for estimation of pollution of the environment at the south-west of Siberia by heavy metals.

Keywords: heavy metals, epiphytic lichens, Altai, Khakassia, aeolian transport, pollution

Тяжелые металлы, накапливаясь в окружающей среде, ведут к ее загрязнению и являются потенциально токсичными для организмов [1]. Воздушный (эоловый) перенос тяжелых металлов часто является самым быстрым [3, 15]. Важными биоиндикаторами

при изучении атмосферного переноса многих химических элементов являются лишайники [2, 4, 5, 8–10]. Исследование содержания тяжелых металлов в лишайниках позволяет оценить интенсивность выпадения аэрозольных частиц из атмосферы в течение нескольких лет. Целью данной работы была оценка вклада природных и антропогенных источников в обогащение тяжелыми металлами кустистых эпифитных лишайников рода *Usnea* в Республиках Алтай и Хакасия. Лишайники рода *Usnea* Dill. ex Adans., относящиеся к семейству *Parmeliaceae* Zenker, встречаются в различных типах лесных растительных сообществ, в том числе Республики Алтай и Республики Хакасия [6]. Эпифитные лишайники рода *Usnea* встречаются на стволах и в кронах различных пород деревьев, как правило, в массовом количестве. Такое широкое распространение позволяет сравнивать пробы одного рода, полученные с большой территории с разных точек.

Материалы и методы исследования

Авторы отобрали 11 проб кустистых эпифитных лишайников рода *Usnea* в Республике Алтай в июле 2008 г. (ЮВ Алтай, пробы А-3, А-4 и А-5) и 2013 г. (СВ Алтай, пробы №№ 1 и 2) и в Республике Хакасия по берегам реки Абакан летом 2013 г. (пробы №№ 3–8). Даты отбора, координаты и высота точек отбора проб и изученные виды лишайников представлены в табл. 1. Названия таксонов даны по электронным ресурсам [11, 12]. Пробы отбирали с тонких ветвей хвойных деревьев на высоте 1,5–2 м над уровнем почвенного покрова не менее чем с 10 расположенных рядом деревьев. Во избежание загрязнения отбор проб проводили, используя полиэтиленовые перчатки, в чистые полиэтиленовые пакеты.

Пробы были высушены при температуре 40–50 °С, очищены от примесей и растерты в агатовой ступке растирочной машинки FRITSCH pulversette (Германия). Элементный состав проб мы определяли после их разложения в тефлоновых стаканах смесью сильных кислот (HNO_3, HCl и HF) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре XII ICP-MS Thermo Scientific. Методика анализа более детально описана в работе [9].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты анализа содержания химических элементов в кустистых эпифитных лишайниках рода *Usnea* в мкг/г сухой массы приведены в табл. 2.

Содержание Ti, являющегося реперным элементом литогенных частиц, в изученных нами пробах лишайников варьируется от 12,8 до 49,5 мкг/г, в среднем составляя 28,8 мкг/г (табл. 2). В районе Юго-Восточного Алтая он содержится в изученных пробах лишайников в наибольшем количестве, что говорит о близости сильных источников пыли к местам отбора этих проб (сухие степи ЮВ Алтая, пустынные и полупустынные области Монголии и Китая). Для этих проб характерно и повышенное содержание таких элементов как Th, Nb, Cr, U, V, Co, которые, вероятно, тоже поступают вместе с пылью. Повышенное содержание Th, Nb, Cr, U, V, Co отмечено в лишайниках и в точке 7 в долине р. Абакан, где возможно повышенное содержание пыли в воздухе за счет местных источников.

Содержание Mn в изученных пробах лишайников колеблется от 28 до 377 мкг/г, в среднем составляя 129 мкг/г; содержание Mo колеблется от 0,037 до 0,361 мкг/г, в среднем составляя 0,102 мкг/г. Mn и Mo нужны растениям для активной жизнедеятельности [1, 10]. Содержание Ni изменяется в диапазоне от 0,75 до 1,41 мкг/г, в среднем составляя 1,02 мкг/г, что ниже, чем в фоновых районах Южного Урала, где содержание Ni в лишайниках рода *Usnea* достигает 1,85 мкг/г [7], что можно объяснить загрязнением от медно-никелевых комбинатов, расположенных в этом регионе [7, 13]. Содержание Pb в наших пробах лишайников варьируется от 3,3 до 11,4 мкг/г, в среднем составляя 6,74 мкг/г. Наиболее высокие значения Pb характерны для ЮВ Алтая, что, вероятно, связано с загрязнённым воздухом, приносимым из Китая, где активно сжигают каменный уголь, содержащий повышенное количество этого металла. Содержание Cd в наших пробах варьируется от 0,23 до 0,41 мкг/г, в среднем составляя 0,31 мкг/г.

Для оценки роли различных источников в формировании состава проб были рассчитаны коэффициенты обогащения элементами относительно среднего состава земной коры по формуле: **КО = (Эл./Ti)проба / (Эл./Ti)земная кора,** где **Эл.** и **Ti –** концентрации интересующего нас элемента и титана в пробе и в земной коре [14] соответственно. Результаты расчётов представлены на рисунке.

Коэффициенты обогащения (КО) лишайников такими элементами, как Th, Nb, Cr, U, V, Co ниже 10, что свидетельствует о том, что основной источник этих элементов – литогенный. КО лишайников Ni в пробах из ЮВ Алтая меньше 10, а в пробах из СВ Алтая и Хакасии (верхняя часть долины р. Абакан) незначительно выше 10. Более высокое значение КО Ni ранее было отмечено в лишайниках из фоновых районов Южного Урала [7], что, вероятно, связано с региональным загрязнением от медно-никелевых комбинатов [13]. КО Zn, Mo, Mn, Bi, Pb и Cd значительно выше 10, что свидетельствует об их сильном накоплении лишайниками, как в повышенной потребности растений Mn и Mo, так и в результате загрязнения атмосферы Zn, Bi, Pb и Cd, поступающими с дальним атмосферным переносом [8–10, 15].

Таблица 1

Пробы кустистых эпифитных лишайников, изученные в данной работе

№№ проб	Дата	Широта северная	Долгота восточная	Высота н.у.м., м	Вид
А3	19.07.2008	49°39’33»	87°39’21»	1650	*Usnea lapponica* Vain.
А4	22.07.2008	49°39’33»	87°39’25»	1650	*Usnea lapponica*
А5	23.07.2008	49°39’33»	87°39’26»	1650	*Usnea lapponica*
1	14.07.2013	51°52’39»	87°45’42»	1201	*Usnea filipendula* Stirt.
2	15.07.2013	51°53’16»	87°50’08»	1043	*Usnea longissima* Ach.
3	17.07.2013	51°49’33»	88°00’54»	1012	*Usnea longissima*
4	19.07.2013	51°47’33»	88°10’34»	887	*Usnea filipendula*
5	21.07.2013	52°01’51»	88°19’29»	854	*Usnea filipendula*
6	23.07.2013	52°16’53»	88°59’48»	675	*Usnea filipendula*
7	26.07.2013	52°32’29»	89°46’57»	493	*Usnea longissima*
8	27.07.2013	52°34’20»	89°53’18»	476	*Usnea filipendula*

Таблица 2

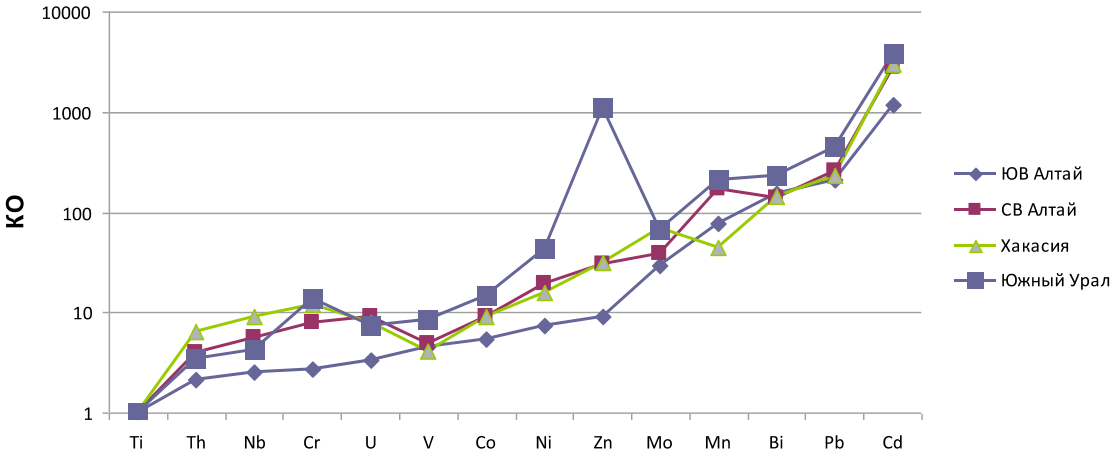
Содержание химических элементов в эпифитных лишайниках, мкг/г сухой массы

№№ проб	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn
1	2	3	4	5	6	7	8
А-3	49,5	1,34	1,06	44	0,28	1,01	1,56
А-4	44,8	1,15	0,58	46	0,26	1,06	1,68
А-5	41,8	1,07	0,42	377	0,21	0,75	1,63
1	18,6	0,36	0,97	50	0,22	0,87	1,44
2	16,4	0,49	1,38	191	0,18	1,37	4,19
3	27,0	0,73	0,78	238	0,17	1,20	1,90
4	34,2	1,26	0,39	308	0,29	1,41	3,13
5	23,7	0,58	0,65	50	0,17	1,08	2,60
6	12,8	0,31	1,18	37	0,16	0,75	3,42
7	18,3	0,41	2,65	28	0,24	0,85	1,33
8	30,0	0,72	0,12	50	0,16	0,89	1,81
Среднее	28,8	0,77	0,93	129	0,21	1,02	2,25
Ст. откл.*	12,4	0,38	0,68	127	0,05	0,23	0,95

Окончание табл. 2

№№ проб	Nb	Mo	Cd	Pb	Bi	Th	U
9	10	11	12	13	14	15	16
А-3	0,132	0,083	0,26	7,8	0,061	0,113	0,034
А-4	0,063	0,148	0,28	9,4	0,064	0,045	0,023
А-5	0,054	0,037	0,31	11,4	0,071	0,031	0,019
1	0,089	0,063	0,23	3,4	0,022	0,061	0,026
2	0,119	0,075	0,41	5,0	0,020	0,075	0,062
3	0,072	0,038	0,34	9,6	0,050	0,043	0,015
4	0,042	0,029	0,32	6,5	0,037	0,022	0,008
5	0,065	0,138	0,24	3,6	0,027	0,044	0,020
6	0,095	0,065	0,35	3,5	0,016	0,063	0,021
7	0,258	0,361	0,25	3,3	0,023	0,161	0,048
8	0,068	0,090	0,39	10,6	0,054	0,020	0,003
Среднее	0,096	0,102	0,31	6,74	0,041	0,062	0,025
Ст. откл.*	0,06	0,094	0,06	3,16	0,02	0,042	0,017

Примечание. *Ст. откл. – стандартное отклонение.



Коэффициенты обогащения (КО) кустистых эпифитных лишайников химическими элементами относительно среднего состава земной коры [14]; Ti – реперный элемент

Сравнение содержаний Zn, Bi, Pb, Cd в изученных нами пробах лишайников и КО этими элементами показало, что лишайники в верхней части долины реки Абакан загрязнены не более, чем в других районах, что показывает относительно слабое влияние загрязнений со стороны Кемеровской области – ближайшего региона сильно развитой промышленности (Кузнецкий угольный бассейн, предприятия в Кемерово и Новокузнецке), загрязняющей окружающую среду. Возможно, серьёзной преградой для воздушного переноса является Абаканский хребет.

Выводы

Наиболее высокие содержания в основном литогенных элементов (Ti, Th, Nb, Cr, U, V, Co) отмечены на юго-востоке Алтая и на одной из точек долины р. Абакан, расположенных вблизи сухих степных районов, где возрастает поступление пыли в воздух. Из-за естественной преграды – Абаканского хребта – тяжёлые металлы из промышленных центров Кемеровской области (Кузнецкий угольный бассейн, г. Кемерово) не оказывают сильного загрязнения на районы Северо-Восточного Алтая и верхней части долины реки Абакан (Республика Хакасия). Дальний перенос оказывает существенное влияние на концентрации Pb, Zn, Cd, Bi.

Авторы благодарны академику А.П. Лисицыну за поддержку, М.П. Журбенко за определение видов лишайников и сотрудникам Гербария им. П.Н. Крылова Томского государственного университета за помощь. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-34-50925), гранта НШ-2493.2014.5 и ОНЗ РАН (проект «Наночастицы …»).

Список литературы

1. Башкин В.Н., Касимов Н.С. Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. – 648 с.

2. Виноградова А.А., Замбер Н.С., Кутенков С.А., Шевченко В.П. Источники тяжелых металлов, накапливающихся в кустистых эпифитных лишайниках Карелии // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – URL: www.science-education.ru/105-6962 (дата обращения: 25.12.2014).

3. Лисицын А.П. Аридная седиментация в Мировом океане. Рассеянное осадочное вещество атмосферы // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 10. – С. 1398–1439.

4. Опекунова М.Г., Гизетдинова М.Ю. Использование лишайников в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2014. – Сер. 7. – Вып. 1. – С. 79–94.

5. Свирко Е.В., Страховенко В.Д. Тяжелые металлы и радионуклиды в слоевищах лишайников в Новосибирской области, Алтайском крае и Республике Алтай // Сибирский экологический журнал. – 2006. – № 3. – С. 385–390.

6. Седельникова Н.В. Лишайники Алтая и Кузнецкого нагорья. Конспект флоры. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. – 175 с.

7. Чмеренко А.В., Шевченко В.П., Саввичев А.С., Политова Н.В. Геохимия кустистых эпифитных лишайников // Матер. XX российской конф. молодых ученых памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца. Петрозаводск, 2009. – С. 185–188.

8. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Кутенков С.А., Виноградова А.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л., Иванова Ю.А., Филиппов А.С. Содержание тяжелых металлов в кустистых эпифитных лишайниках Карелии как индикатор атмосферного переноса загрязняющих веществ // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 3. – URL: www.science-education.ru/97-4692 (дата обращения: 25.12.2014).

9. Шевченко В.П., Покровский О.С., Стародымова Д.П., Васюкова Е.В., Лисицын А.П., Дровнина С.И., Замбер Н.С., Махнович Н.М., Саввичев А.С., Сонке Й. (Sonke J.). Геохимия эпигейных лишайников водосборного бассейна Белого моря // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 450, № 1. – С. 87–93.

10. Bargagli R. Trace Elements in Terrestrial Plants: An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Berlin: Springer, 1998. – 324 p.

11. Diederich P., Ertz D., Stapper N., Sérusiaux E., Van den Broeck D., Van den Boom P., Ries C. The lichens and lichenico-

lous fungi of Belgium, Luxembourg and northern France. – 2012. – URL: http://www.lichenology.info (дата обращения: 26.12.2014).

12. Index Fungorum database / URL: http://www.indexfungorum.org/ (дата обращения: 26.12.2014).

13. Purvis O.W., Williamson B.J., Spiro B., Udachin V., Mikhailova I.N., Dolgopolova A. Lichen monitoring as a potential tool in environmental forensics: case study of the Cu smelter and former mining town of Karabash, Russia // Environmental and Criminal Geoforensics. London: Geological Society, London, Special Publications, 2013. – V. 384. – P. 133–136.

14. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland, K.K. Turekian). Elsevier, 2003. – V. 3. – P. 1–63.

15. Shevchenko V. The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic. Berichte zur Polar- und Meeresforschung. 2003. – № 464. – 149 p.

References

1 Bashkin V.N., Kasimov N.S. *Biogeokhimiya* [Biogeochemistry]. Moscow, Nauchniy mir, 2004. 648 p.

2. Vinogradova A.A., Zamber N.S., Kutenkov S.A., Shevchenko V.P. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya – Modern Problems of Science and Education*, 2012, no. 5, available et: www.science-education.ru/105-6962 (accessed 25 December 2014).

3. Lisitzin A.P. *Geologiya I geophizika – Russian Geology and Geophysics*, 2011, Vol. 52, no. 10, pp. 1398–1439.

4. Opekunova M.G., Gizetdinova M.Yu. *Vestnik Sankt-Peterburgsko Universiteta – Vestnik of St. Petersburg University*, 2014, series 7, no. 1, pp. 79–94.

5. Svirko E.V., Strakhovenko V.D. *Sibirskiy ekologicheskiy Zhournal – Contemporary Problems of Ecology*, 2006, no. 3, pp. 385–390.

6. Sedelnikova N.V. *Lshainiki Altaya I Kuznetskogo nagor'ya. Konspekt flory* [Lichens of Altai and Kuznetsk Highlands. Outline of Flora]. Novosibirsk, Nauka, Siberian branch, 1990. 175 p.

7. Chmerenko A.V., Shevchenko V.P., Savvichev A.S., Politova N.V. Materialy XX rossiyskoy konferentzii molodykh uchenykh, posvyashennoy pamyati Chl.-korr. AN SSSR K.O. Kratza (Proc. XX Russian conference of young scientists devoted to memory of corr. member of Soviet Academy of Sciences K.O. Ktatz). Petrozavodsk, 2009, pp. 185–188.

8. Shevchenko V.P., Starodymova D.P., Kutenkov S.A., Vinogradova A.A., Gordeev V.V., Demina L.L., Ivanova Yu.A., Filippov A.S. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya – Modern Problems of Science and Education*, 2011, no. 3, available at: www.science-education.ru/97-4692 (accessed 25 December 2014).

9. Shevchenko V.P., Pokrovsky O.S., Starodymova D.P., Vasyukova E.V., Lisitzin A.P., Drovnina S.I., Zamber N.S., Makhnovich N.M., Savvichev A.S., Sonke J. Doklady akademii nauk – Doklady Earth Sciences, 2013, Vol. 450, no. 1, pp. 87–93.

10. Bargagli R. Trace Elements in Terrestrial Plants: An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Berlin: Springer, 1998, 324 p.

11. Diederich P., Ertz D., Stapper N., Sérusiaux E., Van den Broeck D., Van den Boom P., Ries C. The lichens and lichenicolous fungi of Belgium, Luxembourg and northern France. 2012, available at: http://www.lichenology.info (accessed 25 December 2014).

12. Index Fungorum database, available at: http://www.indexfungorum.org/ (accessed 25 December 2014).

13. Purvis O.W., Williamson B.J., Spiro B., Udachin V., Mikhailova I.N., Dolgopolova A. Lichen monitoring as a potential tool in environmental forensics: case study of the Cu smelter and former mining town of Karabash, Russia. In: Environmental and Criminal Geoforensics. London: Geological Society, London, Special Publications, 2013, Vol. 384, pp. 133–136.

14. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland, K.K. Turekian). Elsevier, 2003, Vol. 3, pp. 1–63.

15. Shevchenko V. The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic. Berichte zur Polar- und Meeresforschung. 2003, no. 464. 149 p.

Рецензенты:

Виноградова А.А., д.г.н., в.н.с. ФГБУН «Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова» РАН, г. Москва;

Новиков Г.В., д.г.-м.н., г.н.с. ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН», г. Москва.

Работа поступила в редакцию 30.12.2014.