

УДК 581.192.1

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХВОЕ ЛИСТВЕННИЦЫ ГМЕЛИНА, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В РАЙОНЕ УДОКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕДИ

© *В.П. Макаров**, *С.В. Борзенко*, *Н.В. Помазкова*, *Т.В. Желибо*

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита, 672014 (Россия), e-mail: vm2853@mail.ru*

В статье представлены материалы исследования накопления химических элементов в хвое лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.), семейство *Pinaceae*, произрастающей в Каларском районе Забайкальского края, вблизи Удоканского месторождения меди. Цель проведенных исследований – оценить особенности концентрации химических элементов в хвое лиственницы перед введением месторождения меди в эксплуатацию. Образцы хвои лиственницы отбирали в широко распространенных в районе исследований типах лиственничных лесов в июне 2011 года. Анализ образцов хвои выполнен по утвержденным методикам с помощью современных приборов и оборудования в лаборатории ИПРЭК СО РАН. Установлено, что концентрация химических элементов в хвое лиственницы располагается в следующей последовательности: Mg>Al>Ba>Fe>Ti>Ni>Cu>Mn>Sr> Zn>V>Ag>Cr>Pb>Cd>Co>Hg. В статье приводится корреляционная таблица взаимодействия химических элементов. Из таблицы следует, что Mn, Zn, Al, Ti и Hg в большей мере взаимодействуют с другими элементами. Приведенные в статье данные получены в исследованном районе впервые. Результаты работы важно использовать для мониторинга загрязнения окружающей среды, учитывать при использовании продуктов переработки лиственницы, повышения продуктивности лесных насаждений. Дальнейшие исследования по этому направлению могут быть связаны с другими районами распространения лиственничных лесов, геохимической оценкой территории региона, оценкой качества продукции.

Ключевые слова: лиственница Гмелина, хвоя, хребет Удокан, микроэлементы.

Введение

Информация о накоплении микроэлементов в растениях важна для мониторинга окружающей среды, качества растительного сырья, планирования мероприятий по увеличению продуктивности растений.

Лиственничные леса составляют около 35% лесов России. Лиственница Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), семейство *Pinaceae*, образует лиственничные леса в контрастных экологических условиях, занимает около 27% общей площади лиственничных лесов России [1]. Обширный ареал лиственницы свидетельствует об ее уникальных приспособительных свойствах, формировании в природе своеобразных видов и экотипов. Лиственница используется для получения древесины и продуктов ее переработки, в том числе лекарственных веществ.

Получаемая из лиственницы живица «венедианский терпентин» ценится на мировом рынке в 4–5 раз дороже сосновой. Скипидар из живицы лиственницы в медицине используется в составе мазей, предназначенных для лечения ревматизма, при ушибах и растяжениях, при геморрое, как ароматическое вещество в различных мазях, а также в составе растворов и эмульсий, а также в промышленности и в быту. В древесине лиственницы содержится полисахарид арабиногалактан (камедь), который используют в качестве пищевой добавки, корма для животных, а также применяют в медицине, косметической, стро-

Макаров Владимир Петрович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник,
e-mail: vm2853@mail.ru

Борзенко Светлана Владимировна – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник,
e-mail: svb_64@mail.ru

Помазкова Надежда Викторовна – кандидат географических наук, научный сотрудник,
e-mail: zorgo-chita@mail.ru

Желибо Татьяна Витальевна – аспирант,
e-mail: zhelibo@mail.ru

ных для лечения ревматизма, при ушибах и растяжениях, при геморрое, как ароматическое вещество в различных мазях, а также в составе растворов и эмульсий, а также в промышленности и в быту. В древесине лиственницы содержится полисахарид арабиногалактан (камедь), который используют в качестве пищевой добавки, корма для животных, а также применяют в медицине, косметической, стро-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ительной и целлюлозно-бумажной промышленности, нефтедобыче, растениеводстве. Из лиственницы на целлюлозных заводах можно получать производные кверцетина – биологически активные вещества. Они способны служить в качестве консервантов, долго сохраняющих свежесть пищевых продуктов. В коре лиственницы содержится целлюлоза, дубильные вещества (танины), лигнин, пентозаны. Хвоя лиственницы – качественное сырье для получения хлорофилло-каротиновой пасты, важного кормового продукта. Хвоя, корни, ветви лиственницы – ценное сырье для выработки эфирных масел. Из лиственничной губки в фармацевтической промышленности готовят агарицин, который употребляется в качестве слабительного и кровоостанавливающего средства. В небольших дозах агарицин вызывает спотворное и успокаивающее действие. Из древесины лиственницы выделены вещества, относящиеся к группе витамина Р. Это дигидрокверцетин и его производное кверцетин. Они находят применение в медицине, в частности, для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний [2, 3].

Полезные свойства растений во многом связаны с содержанием в их составе макро- и микроэлементов, играющих важную роль в жизнедеятельности живых организмов [4, 5]. Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами приводит к накоплению их в лекарственных и пищевых растениях [6, 7], что оказывает негативное воздействие на качество заготавливаемого сырья. Кроме того, тяжелые металлы, поступающие с растительным сырьем в организм человека и животных, могут взаимодействовать с белками, нуклеиновыми кислотами, изменять активность ферментов, нарушать их биологические и транспортные свойства. В результате вместо положительного эффекта обогащенные тяжелыми металлами растения могут принести вред [8].

Дефицит элементов в корме животных или пище человека, например меди, приводит к различным анемиям, болезням костей и эндемической атаксии животных [9]. При дефиците марганца у животных и человека развиваются заболевания костной системы, возможно развитие зубной болезни. Животные при недостатке в корме молибдена болеют анемией, так как в их организме наблюдается накопление меди. При недостатке кальция в пище животных высокое содержание молибдена приводит к развитию заболевания – эндемическая атаксия (поражается желудочно-кишечный тракт) и человек страдает эндемической подагрой – заболеванием суставов. Систематический недостаток кобальта в пище животных и человека приводит к различным нарушениям и вызывает тяжелые заболевания, обусловленные недостатком витамина В₁₂ [10]. Дефицит ванадия вызывает задержку роста и аномальное развитие скелета цыплят, повышенную смертность крыс [11].

В районе хребта Удокан находится крупнейшее в мире месторождение меди. В период исследования, в 2011 г., на горнодобывающем предприятии велась подготовка месторождения к разработке. В этот период важно знать фоновое накопление химических элементов для последующего исследования изменения концентрации элементов в растениях. Лиственница как основная лесообразующая порода в районе для этой цели является одним из подходящих объектов исследований. Цель исследований – выяснить накопление ряда химических элементов в составе хвои лиственницы Гмелина. Такие данные получены здесь впервые.

Экспериментальная часть

Исследования проведены в Каларском районе Забайкальского края, в районе хребта Удокан. Пробные площади лиственничных сообществ расположены в бассейне р. Нижний Ингамакит. Отбор хвои проводился в июне 2011 года в широко распространенных типах лиственничных лесов (табл. 1).

Хвоя отбиралась в тканевые мешки на побегах 2–3 года жизни, подсушивалась до воздушно-сухого состояния. Затем образцы хвои переданы для дальнейшей обработки и химического анализа в лабораторию ИПРЭК СО РАН.

Методика определения химических элементов была следующей. Навеску 5 г (с точностью 0.00001 г) помещали в фарфоровые чашки и ставили в холодную муфельную печь. Муфельную печь постепенно нагревали. Сухое озоление вели при температуре 450–500 °С, в течение 5–8 ч (время считается от достижения температуры в муфельной печи 450 °С), но не выше 500 °С.

Для окисления остатков органического материала в золе применяли 30% H₂O₂. Зола в чашке растворяли в 1–2 мл H₂O₂ и выпаривали на кипящей водяной бане досуха. Обработку H₂O₂ повторяли до исчезновения угольков озольемого материала.

Затем содержимое чашки растворяли в 10%-ной HCl и фильтровали через фильтр «белая лента» (диаметр 7 см, беззолный, пористость 3 мкм) в мерную колбу емкостью 100 мл. В фильтрате определяли микроэлементы методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе «SOLAAR 6M», Германия [12].

Таблица 1. Характеристика пробных площадей л. Гмелина

№ п.п.	Координаты, град		Высота над у.м., м	Склон		Лиственница	
	с.ш.	в.д.		Экспозиция	Крутизна, град	Ср. высота, м	Ср. диаметр, см
Л. ерниковый							
23	56.61547	118.27705	1148	с-з	10	12	20
36	56.61282	118.22839	1115	ю-з	10	20	25
38	56.61108	118.21832	1055	–	0	22	25
Л. кедрово-стланиковый							
20	56.56360	118.42877	1238	–	0	12	25
24	56.63653	118.29158	1190	–	0	10	20
Л. багульниковый							
33	56.57935	118.09725	940	–	0	15	15
Л. ольховниковый							
34	56.57991	118.08849	992	–	0	15	20

Для определения содержания ртути пробы растительных образцов разлагались H_2O_2 и H_2SO_4 при температуре 60° и $KMnO_4 + (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ [13]. Ртуть в растворах восстанавливалась $SnCl_2$ до элементарного состояния и анализировалась методом «холодного пара» на приборе LabAnalyzer – 254 фирмы Mercury Instruments. Предел обнаружения – 20 мкг/кг [14].

Обсуждение результатов

В районе исследований находится Удоканское медное месторождение. Руды Удоканского месторождения комплексные, кроме меди в них присутствуют Mo, Ni, Co, Zn, Pb, Bi, Hg, As, Ag, Au, Pt и Pd. Основная форма элементов в рудах – собственные минералы [15]. Геохимической особенностью месторождения является относительно низкое содержание большинства элементов. Ванадий, серебро, хром отмечаются в количествах, близких к кларку. В меньших количествах встречаются марганец, титан, свинец, цинк, кобальт, никель, бериллий. Превышают кларки висмут и золото [16].

Отличительной особенностью территории является также сильно расчлененный высокогорный рельеф и наличие мощной толщи многолетнемерзлых пород. Характер распространения многолетнемерзлых пород существенно сказывается на химическом составе подземных и поверхностных вод региона. По химическому составу воды чаще гидрокарбонатные, сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые и натриевые с минерализацией до 100 мг/л и pH до 6.8 с повышенными содержаниями таких микроэлементов, как медь, никель, железо, марганец [17]. В районе р. Икабьекан также были обнаружены в аналитически определяемых концентрациях ртуть (до 0.1 мкг/л), серебро (0.12 мкг/л) и кадмий (0.26 мкг/л). Источником этих элементов в водах являются горные породы и руды, взаимодействие воды с которыми и приводит к накоплению многих металлов в водах района исследования. В районе исследований различают два основных типа почв – горно-тундровые и горно-таежные. Гранулометрический состав почв – пески, супеси и легкие суглинки. Реакция почвенного раствора (pH солевой) – от сильнокислой (3.95) до нейтральной (6.35). По степени гидролитической кислотности почвы – от нейтральных (1.21 ммоль/100 г почвы) до очень сильнокислых (75.4 ммоль / 100 г почвы).

Концентрация химических элементов в хвое лиственницы располагается в следующей последовательности: $Mg > Al > Ba > Fe > Ti > Ni > Cu > Mn > Sr > Zn > V > Ag > Cr > Pb > Cd > Co > Hg$. Больше кларка растений в хвое лиственницы накапливаются Ag, Ti, Ni, Cr, Ba, V, Co и Cd. Меньше кларка содержится Cu, Mg, Pb, Hg, Fe, Sr, Zn и Mn (табл. 2).

Магний – один из самых распространенных элементов земной коры и один из важных биогенных элементов. Содержание Mg в растениях колеблется в широких пределах – от 0.02 до 3.1% [19]. В почвах, образовавшихся на суглинках и глинах, больше Mg, чем в почвах, возникших на песках. В условиях влажного климата ионы Mg, особенно на легких почвах, в значительной мере вымываются, в результате чего происходит снижение содержания Mg в верхних и накопление его в нижних горизонтах почвы. На кислых почвах и на почвах с малой емкостью поглощения после зим с обилием осадков часто наблюдается острый недостаток Mg [20]. Возможно, поэтому концентрация Mg в хвое лиственницы составляет 1196 мг/кг, или 37% от кларка растений.

Алюминий – один из главных компонентов земной коры, присутствует в горных породах в количестве 0.45–10%. В кислых почвах с рН ниже 5.5 подвижность Al резко возрастает. Подвижный Al в кислых почвах быстро поглощается растениями. В хвое лиственницы накопление элемента находится в пределах кларка 74.8 мг/кг. В травянистых растениях Бурятии элемент накапливается в пределах 14–1500 мг/кг [21].

Барий в земной коре концентрируется преимущественно в средних и кислых магматических породах, при этом пределы его содержания составляют, как правило, 400–1200 мг/кг. В почвах Ba легко мобилизуется в различных условиях, поэтому его концентрации в почвенных растворах обнаруживают значительные вариации. Растения могут довольно легко поглощать Ba из кислых почв. Видимо, поэтому концентрация элемента в хвое лиственницы – 14 мг/кг, что больше кларка почти в 4 раза. Барий – антагонист кальция. Его избыток в почве и растениях приводит к нарушению обмена кальция и поражению костной ткани. Барий способен замещать ионы кальция с образованием очень прочного и малорастворимого $Ba_3(PO_4)_2$, что вызывает эндемическое заболевание – остеоидиофию. Это заболевание широко распространено среди сельскохозяйственных животных Забайкалья [22].

Железо – один из главных компонентов литосферы и составляет приблизительно 5% ее массы, концентрируясь преимущественно в основных сериях магматических пород. Как правило, окислительные и щелочные условия среды способствуют осаждению Fe, а кислые и восстановительные – растворению его соединений. Поэтому кислые почвы более обогащены растворимым неорганическим Fe, нежели нейтральные и щелочные. Достаточный уровень Fe в пищевых культурах имеет решающее значение для борьбы с анемией, вызванной дефицитом железа, одним из крупнейших нарушений питания во всем мире. Однако слишком много Fe токсично для клеток [23]. В хвое лиственницы концентрация Fe составляет 36.6 мг/кг или 26% от среднего содержания в наземных растениях. В хвое лиственницы в Амурской области – 190 мг/кг [22].

Титан – обычный компонент горных пород, в которых его концентрации колеблются в пределах 0.03–1.4%. Растворимость титана в почвах весьма ограничена, что приводит к возрастанию его абсолютных количеств в верхних горизонтах почв. Содержание Ti в поверхностном слое почв в целом составляет 0.1–0.9%. Уровни содержания Ti в растениях изменяются в пределах 0.15–80 мг/кг сухой массы [23]. Концентрация титана в хвое лиственницы района исследований больше кларка растений в 23 раза и составляет 23 мг/кг. В хвое лиственницы в Читинском районе – 15.1 мг/кг [24]. Выявлено положительное действие Ti на организм животных (активизация эритропоэза, увеличение гемоглобина крови) и растений (усиление ростовых процессов, повышение урожайности). В Бурятии содержание Ti в лекарственных растениях изменялась в пределах 12–73 мг/кг [25].

Накопление *никеля* в хвое лиственницы больше кларка растений в 5 раз и составляет 14.9 мг/кг. В хвое лиственницы в Читинском районе – 0.83 мг/кг [24]. В Амурской области – 1.4 мг/кг [22]. В лекарственных травах Бурятии концентрация элемента находится в пределах 0.14–8.85 мг/кг.

Таблица 2. Концентрация химических элементов в хвое лиственницы Гмелина, мг/кг

Элемент	$M_{cp} \pm m$	Кларк наземных растений*	Отношение к кларку, %	Min–max	CV, %
Mg	1196.3±54.2	3200.0	37	1010.0–1446.0	12.0
Al	74.8±12.4	0.5–4000	2–14960	32.8–112.6	43.8
Ba	53.9±20.5	14.0	385	13.9–146.6	100.5
Fe	36.6±2.3	140.0	26	23.4–40.0	16.4
Ti	23.3±9.9	1.0	2330	3.6–77.8	112.7
Ni	14.9±3.3	3.0	497	3.2–28.2	59.1
Cu	12.5±2.3	14.0	89	7.3–25.6	49.1
Mn	5.8±1.5	630.0	1	2.1–11.0	67.6
Sr	4.7±0.9	26.0	18	1.8–7.3	48.6
Zn	3.7±0.8	100.0	4	1.5–5.9	57.3
V	3.3±1.1	1.6	206	1.6–8.8	90.3
Ag	1.6±1.0	0.06	2667	0.1–6.5	160.0
Cr	1.1±0.3	0.23	478	0.1–1.9	68.0
Cd	0.8±0.4	0.6	133	0.1–3.1	139.8
Pb	0.8±0.3	2.7	30	0.2–2.1	79.4
Co	0.7±0.3	0.5	140	0.3–2.7	126.3
Hg	0.004±0.001	0.015	27	0.002–0.007	42.8

Примечание: * – кларк по [18].

Ni принимает участие в углеводном, липидном и гормональном обмене, стимулирует эритропоэз и иммунную систему [25]. Для организма человека избыток элемента и его соединений являются канцерогенами. Металл и его соединения ингибируют ферментативные системы, нарушают кроветворение, содержание сахара в крови и кровяное давление. Раздражающе воздействуют на кожу и слизистые оболочки [26].

Медь относится к элементам интенсивного накопления в растениях: концентрация ее в зольном остатке значительно выше по сравнению с содержанием в почве. Аккумуляция в верхних горизонтах – обычная черта распределения Cu в почвенном профиле. Хотя медь – один из наименее подвижных тяжелых металлов в почве, ее содержание в почвенных растворах достаточно велико во всех типах почв. Благоприятное содержание Cu в растениях важно как для здоровья самих растений, так и для их использования в питании человека и животных. Дефицит Cu приводит к различным анемиям, болезням костей и эндемической атаксии животных. Однако избыточное поглощение и аккумуляция Cu у животных сопровождается болезнями крови и почек, а у растений – хлорозом [23]. В хвое лиственницы в районе исследований концентрация Cu близка кларку растений – 12.5 мг/кг. В Читинском районе в хвое лиственницы – 5.4 мг/кг. [24]. В хвое лиственницы в Амурской области – 7.6 мг/кг [22]. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы отмечено 5.6 мг/кг элемента [27]. В Бурятии в лекарственных растениях среднее содержание Cu различных ландшафтов составляет 2.0–9.1 мг/кг [28].

Марганец является одним из наиболее распространенных микроэлементов в литосфере. Содержание растворенного Mn в почвенном растворе изменяется от 25 до 2200 мкг/л. Mn может накапливаться в разных почвенных горизонтах, однако обычно аккумулируется в верхнем слое почв вследствие его фиксации органическим веществом. Содержание Mn в растениях зависит не только от их природы, но и от общего его количества в почвах. Обычно наибольшие количества легко доступного для растений Mn характерны для кислых и затопляемых почв. Для его концентраций в растениях характерна отрицательная корреляция с рН почв и положительная с содержанием органического вещества [23]. Накопление Mn в хвое лиственницы в районе исследований составляло 5.8 мг/кг, это более чем в 100 раз меньше кларка растений. В Читинском районе в хвое лиственницы обнаружено Mn 398.4 мг/кг. В Бурятии содержание элемента в лекарственных растениях варьировало в пределах от 11 до 420 мг/кг [28].

При дефиците Mn у человека и животных развиваются заболевания костной системы, возможно развитие зубной болезни. Избыток Mn в кислых почвах приводит к уменьшению в растениях железа и вызывает у них хлороз, проявляющийся в пятнистости листьев [29].

Стронций – распространенный микроэлемент в земной коре, концентрируется преимущественно в магматических породах среднего состава и в карбонатных осадках. Sr легко мобилизуется при выветривании, особенно в кислой окислительной среде. Интервал его содержаний в поверхностных горизонтах составляет 18–3500 мг/кг. В кислых почвах Sr активно вымывается вниз по профилю почвы, в известковых – может замещаться различными катионами, в особенности H⁺. Концентрация Sr в растениях очень изменчива, есть данные о содержании Sr от <1 до 10000 мг/кг сухой массы и до 15000 мг/кг золы [23]. В хвое лиственницы в районе исследований накопление элемента в 5 раз меньше кларка растений – 4.7 мг/кг. В Читинском районе в хвое лиственницы обнаружено 78.4 мг/кг элемента [24]. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы отмечено 83.5 мг/кг Sr [27]. В травянистых растениях Бурятии концентрация Sr находилась в пределах 42–160 мг/кг [30].

Стабильный (не радиоактивный) стронций относится к элементам 3-го класса опасности. Поступая из почвы в растения, а затем в организмы животных и человека, ионы стронция замещают кальций в костной ткани, что приводит к различным заболеваниям костей и суставов [31].

Цинк наиболее подвижен и биологически доступен в кислых легких минеральных почвах. Растворимые формы элемента доступны для растений, и потребление его линейно возрастает с повышением концентрации в питающем растворе и в почвах. Zn участвует в ряде важных физиологических процессов, его недостаток сопровождается задержками роста и развития, снижением иммунитета, нарушениями кожного покрова, костеобразования и кроветворения, а также нервными заболеваниями. Избыточное поглощение и аккумуляция Zn, однако, приводят к появлению токсических эффектов, которые, прежде всего, проявляются в виде депрессии окислительной системы и анемии. Избыточное содержание цинка в организме человека сопровождается рвотой, усталостью, развитием пневмонии и фиброза легких. Содержание Zn в хвое лиственницы района исследований меньше кларка растений в 27 раз – 3.7 мг/кг. В Читинском районе в хвое лиственницы содержится 19.5 мг/кг Zn [24]. В Амурской области в хвое лиственницы обнаружено 33.8 мг/кг

элемента [22]. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы отмечено 15.0 мг/кг Zn [27]. В травянистых растениях различных ландшафтов Бурятии концентрация Zn – 22.9–38.7 мг/кг [28].

Как правило, самые высокие концентрации *ванадия* (150–460 мг/кг) характерны для почв, развитых на основных породах, а самые низкие (5–22 мг/кг) – для торфянистых почв. Суглинистые и песчаные почвы, как и ферраллитные, также содержат повышенное количество V, превосходящее его концентрацию в материнских породах [23]. В хвое лиственницы концентрация ванадия в 2 раза больше кларка растений – 3.3 мг/кг. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы отмечено 0.33 мг/кг элемента [27]. В природных фитocenозах Бурятии содержание V находится в пределах 10–20 мг/кг. Дефицит V вызывает задержку роста и аномальное развитие скелета цыплят, повышенную смертность крыс [32]. Токсический эффект на организм может быть разнообразным. Соединения V оказывают воздействие на кровообращение, органы дыхания, нервную систему, обмен веществ, кожный покров [26].

Геохимические свойства *серебра* похожи на свойства меди, но его концентрация в породах примерно в 1000 раз ниже. Обычный уровень содержания Ag в почвах составляет 0.03–0.09 мг/кг. Концентрации серебра в растениях лежат в пределах 0.03–0.5 мг/кг сухой массы. Концентрации Ag сильно различаются для разных видов растений и в зависимости от времени сбора образцов [23]. В хвое лиственницы накопление элемента – 1.6 мг/кг, это в 27 раз больше кларка наземных растений. Ag относится ко второму классу опасности наравне с кадмием, мышьяком, цианидами и т.д. Ag является аллергеном и клеточным ядом, хотя канцерогенные свойства у серебра выявлены не были. При попадании в организм человека ионы Ag могут проявлять такую же активность, как ионы кадмия, ртути и свинца по отношению к жизненно важным биологическим структурам, проявляя токсические свойства [26].

Наиболее значительные концентрации *хрома* характерны для ультраосновных и основных горных пород. Содержание хрома в кислых изверженных и осадочных породах значительно ниже и в общем случае изменяется в пределах 5–120 мг/кг. Содержания Cr в растительном материале обычно составляют 0.02–0.20 мг/кг сухой массы. Снижение подвижности Cr в почвах может приводить к его дефициту в растениях [23]. Cr является биологически важным микроэлементом при нормальных содержаниях, но опасным токсикантом для живых организмов при высоких концентрациях. Основные проявления важной биологической роли Cr в организме животных – его взаимодействие с инсулином в процессах углеводного обмена и поддержания уровня сахара в крови в оптимальных количествах, а также участие в структуре нуклеиновых кислот. В районе исследований в хвое лиственницы концентрация Cr составляет 1.1 мг/кг, это в 5 раз больше кларка наземных растений. В Читинском районе в хвое лиственницы обнаружено 1.3 мг/кг элемента [24]. Фоновое содержание Cr в хвое лиственницы на фоновых территориях Монголии составляет 0.22 мг/кг [27]. В золе травянистых растений Бурятии содержание Cr находится в пределах 10–31 мг/кг [33].

Распространенность *кадмия* в магматических и осадочных породах не превышает 0.3 мг/кг. Концентрируется кадмий в глинистых осадках и сланцах. Средние содержания Cd в почвах лежат между 0.07 и 1.1 мг/кг. Элемент наиболее подвижен в кислых почвах в интервале pH 4.5–5.5, тогда как в щелочных он относительно неподвижен. В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция Cd вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв. Содержащийся в растениях Cd представляет наибольшую опасность, так как может служить источником поступления в организмы человека и животных [23]. Cd и его соединения относятся к безусловным канцерогенам. Cd замещает кальций в белках и способствует его вымыванию из костей. При отравлении Cd сильнее всего повреждаются почки и опорно-двигательная система. В хвое лиственницы содержание элемента составляет 0.8 мг/кг, это немного выше кларка наземных растений. В Читинском районе в хвое лиственницы обнаружено 0.07 мг/кг Cd [24]. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы отмечено 0.01 мг/кг элемента [27]. В Амурской области в хвое лиственницы накапливается Cd 0.25 мг/кг [22].

Свинец в земной коре накапливается в кислых сериях магматических пород и в глинистых осадках. Средние значения по типам почв составляют 10–67 мг/кг. Pb среди тяжелых металлов наименее подвижен. Наибольшие концентрации металла обнаруживаются в обогащенном органическим веществом верхнем слое необрабатываемых почв. Pb в значительной степени токсичен и для человека. При серьезных отравлениях происходит гибель нервных клеток и поражение мозга [26]. В хвое лиственницы района исследований концентрация Pb меньше кларка растений в 3.5 раза и составляет 0.8 мг/кг. В Читинском районе в хвое лиственницы содержится 1.0 мг/кг элемента [24]. На фоновых территориях Монголии в хвое отмечено 0.52 мг/кг Pb [27]. В Амурской области в хвое лиственницы обнаружено 0.3 мг/кг Pb [22]. Содержание Pb в лекарственных

растениях Забайкалья варьировало от 0.46 до 2.19 мг/кг (среднее содержание – 0.88 ± 0.06 мг/кг, $V=46\%$), что было меньше, чем допустимый уровень содержания Pb в лекарственном растительном сырье – 6.0 мг/кг [21].

Поглощение кобальта растениями зависит от содержания его мобильных форм в почвах и концентрации в почвенных растворах. Со относится к числу биологически активных элементов. Входит в состав водорастворимого витамина B₁₂. В микродозах элемент необходим для растений и животных. Вместе с тем повышенные концентрации соединений Со являются токсичными [34]. Систематический недостаток кобальта в пище животных и человека приводит к различным нарушениям и вызывает тяжелые заболевания, обусловленные недостатком витамина B₁₂ [29]. В хвое лиственницы района исследований концентрация Со составляет 0.7 мг/кг, это величина близка кларку наземных растений (0.5 мг/кг). В Читинском районе в хвое обнаружено 0.13 мг/кг Со [24]. На фоновых территориях Монголии в хвое лиственницы накапливается 0.22 мг/кг элемента [27].

Во всех типах магматических пород содержание ртути очень низкое. Концентрации элемента в верхнем слое почвы в несколько раз выше, чем в подпочвенных горизонтах. Средние концентрации Hg в поверхностном слое почв не превышают 400 мкг/кг. Возрастание содержания Hg в почве вызывает возрастание содержания Hg и в растениях. Из известковистых почв растения заимствуют Hg в несколько раз больше, чем из кислых [23]. Ртуть является одним из наиболее токсичных химических элементов. Отравление Hg вызывает очаговую дегенерацию нейронов коры головного мозга, наблюдаются различные расстройства со стороны нервной системы. При длительном воздействии низких концентраций наблюдается снижение работоспособности, быстрая утомляемость, повышенная возбудимость [26]. В хвое лиственницы района исследований концентрация Hg – 0.004 мг/кг, это меньше кларка растений в 3.7 раза. В травянистых растениях Бурятии обнаружено 0.004–0.028 мг/кг ртути [35].

Уровень концентрации ряда химических элементов в хвое лиственницы коррелирует с расположением места произрастания лиственницы над уровнем моря, а также углом склона. Положительной корреляционной связью с высотой над уровнем моря характеризуются Mn, Zn, Ni, Al и Ag; отрицательной – Sr, Co, Hg. Накопление элементов в хвое также коррелирует с углом наклона поверхности местообитания. Положительная связь с наклоном поверхности обнаружены концентрации Mg, Sr, Pb, Cd (табл. 3).

Таблица 3. Корреляция содержания химических элементов в хвое лиственницы, коэффициент Пирсона ($t_{0.05}$)

Элемент	Высота над уровнем моря	Угол склона	Элементы													
			Mg	Sr	Ba	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Cd	Hg	Al	Ti	Cr
Mg		0.87														
Sr	-0.53	0.57	0.65													
Mn	0.80															
Pb		0.54					0.58									
Zn	0.69				-0.54	0.60	0.92									
Ni	0.66				-0.68					0.52						
Cd		0.64			0.73			0.73			-0.63					
Co	-0.61				0.56						-0.66					
Hg	-0.67				0.55	-0.64	-0.69		-0.82					-0.74		
Al	0.88					0.63	0.80		0.78						0.68	
Ti							0.79	0.76	0.76			0.83				
V							0.70	0.54	0.67			0.70			0.74	0.91
Mo			0.70				-0.56									
Cr										-0.56						
Ag	0.68						0.82	0.65	0.69	0.82			-0.67	0.51	0.55	-0.62

Выявлена статистически достоверная корреляционная связь концентрации химических элементов между собой. Известно, что взаимодействие элементов связано со способностью одного элемента ингибировать или стимулировать поглощение других элементов [25]. По количеству корреляционных связей с элементами лидируют Mn, Zn, Al, Ti и Hg (табл. 3). В таблицу включены только коэффициенты корреляции выше 0.5, хотя и меньшие значения коэффициента свидетельствовали о достоверности при уровне надежности 95%.

Выводы

1. Концентрация химических элементов в хвое лиственницы располагается в следующей последовательности: Mg>Al>Ba>Fe>Ti>Ni>Cu>Mn>Sr> Zn>V>Ag>Cr>Pb>Cd>Co>Hg.
2. Больше кларка растений в хвое лиственницы накапливаются Ag (2667%), Ti (2330%), Ni (497%), Cr (478%), Ba (385%), V (206%), Co (140%) и Cd (133%).
3. Меньше кларка растений в хвое лиственницы содержится Cu (89%), Mg (37%), Pb (30%), Hg (27%), Fe (26%), Sr (18%), Zn (4%) и Mn (1%).
4. Концентрация Mn, Zn, Hg и Ti в большей мере корреляционно связана с накоплением других элементов.
5. Концентрация в хвое лиственницы Mn, Zn, Ni, Al, Ag Sr, Co и Hg корреляционно связана с высотой места произрастания над уровнем моря.
6. Угол склона места произрастания лиственницы и концентрация Mg, Sr, Pb, Cd корреляционно связаны.

Список литературы

1. Ирошников А.И. Лиственницы России. Биоразнообразие и селекция. М., 2004. 182 с.
2. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск, 1970. 300 с.
3. Кашин В.И., Козобродов А.С. Лиственничные леса Европейского севера России. Архангельск, 1984. 223 с.
4. Ильин Б.И. Тяжелые металлы в системе почва – растения. Новосибирск, 1991. 151 с.
5. Батова Ю.В., Казнина Н.М., Титов А.Ф., Лайдинен Г.Ф. Состояние травянистой растительности и накопление тяжелых металлов растениями, произрастающими в условиях техногенного загрязнения почвы // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2014. Т. 19. №5. С. 1642–1645.
6. Попп Я.И., Бокова Т.И. Содержание цинка, меди и кадмия в различных видах лекарственных растений, произрастающих в поймах рек Иртыша и Оби // Вестник Новосибирского государственного аграрного университета. 2017. №1 (42). С. 84–92.
7. Трубина М.Р., Воробейчик Е.Л. Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях в зоне аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49. №2. С. 203–222.
8. Каманина И.З., Каплина С.П., Салихова Ф.С. Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях // Научное обозрение. 2019. №11. С. 29–34.
9. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
10. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
11. Кашин В.К., Иванов Г.М. Ванадий в растениях Забайкалья // Агрохимия. 2005. №3. С. 67–73.
12. ИСО 8288. Качество воды. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы. Астана, 2005. 23 с.; ИСО 11885. Качество воды. Определение содержания 33 элементов методом атомной эмиссионной спектроскопии с применением индукционно связанной плазмы. 2009. 37 с.
13. Методика определения микроэлементов в почвах, растениях и воде / под ред. И.Г. Важенина. М., 1974. 284 с.
14. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды / под ред. Ф.Я. Ровинского. М., 1986. 182 с.
15. Пелымский Г.А., Лаптева Н.И. Благородные металлы в рудах Удокана // Жизнь Земли. 2010. Т. 32. С. 88–91.
16. Зиновьев Ю.И. Геохимические особенности Сауканских отложений и медных руд Удокана // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. №53. С. 63–68.
17. Замана Л.В., Усманов М.Т., Борзенко С.В. Гидрогеохимия рек по трассе проектируемого нефтепровода «Восточная Сибирь – Тихий океан» в междуречье Витим-Олекма // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. №3. С. 345–355.
18. Воткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.И., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М., 1990. 480 с.
19. Зауралов О.А. Краткий курс физиологии и биохимии растений. Саранск, 1995. 228 с.
20. Аристархов А.Н. Оптимизация питания растений и применения удобрений в агроэкосистемах. М., 2000. 524 с.
21. Кашин В.К. Содержание токсичных микроэлементов в лекарственных растениях Забайкалья // Агрохимия. 2012. №11. С. 74–81.
22. Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Балыкин С.Н. Микроэлементы в дикорастущих растениях падения ОЧРН 98-наклона // Приоритетные задачи обеспечения безопасности и экологического сопровождения пусков РН типа «Союз», направления их реализации: труды всероссийской научно-практической конференции. 2017. С. 259–267.
23. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
24. Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. Первые данные и биогеохимии растений Каменско-Черновского пегматитового поля (Восточное Забайкалье) // Ученые записки ЗабГГПУ. 2011. №1 (36). С. 209–213.
25. Кашин В.К. Условно необходимые микроэлементы в лекарственных растениях Забайкалья // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. №19. С. 259–266.
26. Петросян В.С., Шувалова Е.А. Химия и токсикология окружающей среды. М., 2017. 640 с.

27. Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Сорокина О.И., Гунин П.Д., Бажа С.Н., Энх-Амгалан С. Эколого-геохимическая оценка состояния древесной растительности в г. Улан-Батор (Монголия) // Аридные экосистемы. 2011. Т. 17. №4 (49). С. 14–31.
28. Кашин В.К. Жизненно необходимые микроэлементы в лекарственных растениях Забайкалья // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. №17. С. 379–388.
29. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.
30. Кашин В.К. Стронций в растениях Забайкалья // Агрехимия. 2009. №8. С. 65–71.
31. Гуляева У.А., Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Кальций и стронций в почвах, природных водах и растениях Восточного Забайкалья // Здоровая окружающая среда – основа безопасности регионов: сборник трудов первого международного экологического форума. Рязань, 2017. С. 70–73.
32. Кашин В.К., Иванов Г.М. Ванадий в растениях Забайкалья // Агрехимия. 2005. №3. С. 67–73.
33. Кашин В.К., Иванов Г.М. Накопление хрома в растительности Забайкалья // Агрехимия. 2004. №5. С. 66–71.
34. Сосорова С.Б. Кобальт в почвах и растениях дельты р. Селенга // Почвоведение. 2009. №7. С. 806–813.
35. Кашин В.К., Иванов Г.М. Ртуть в растениях Забайкалья // Агрехимия. 2009. №3. С. 71–75.

Поступила в редакцию 13 ноября 2020 г.

После переработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 17 февраля 2021 г.

Для цитирования: Макаров В.П., Борзенко С.В., Помазкова Н.В., Желибо Т.В. Особенности накопления химических элементов в хвое лиственницы Гмелина, произрастающей в районе Удоканского месторождения меди // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 191–200. DOI: 10.14258/jcrpm.2021028832.

*Makarov V.P.**, *Borzenko S.V.*, *Pomazkova N.V.*, *Zhelibo T.V.* FEATURES OF THE CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE CONIFEROUS LARCH GMELINA IN THE AREA OF THE UDOKAN COPPER DEPOSIT

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, ul. Nedorezova, 16a, Chita, 672014 (Russia), e-mail: vm2853@mail.ru

The article presents materials for the study of the content of chemical elements in the coniferous larch Gmelina (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) family *Pinaceae* (syn.: *Larix dahurica* Turcz. ex Trautv., *Larix amurensis* Beissn.), growing in the high-altitude region of the North of the TRANS-Baikal territory, near the Udokan copper Deposit. The purpose of the research is to assess the concentration of a number of chemical elements in high-altitude and permafrost soils, while preparing the territory of the copper Deposit for exploitation. Selection of larch plant samples was carried out in the types of larch forests widely distributed in the research area, in June 2011. The analysis of pine needles samples was performed according to approved methods using modern instruments and equipment in the laboratory of Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS. It was found that in General L. Gmelin needles have a low concentration of chemical elements, which are arranged in the following sequence: Mg> Sr> Al> Ba> Fe > Ti> Ni> Cu> Mn> Hg> Zn> V> Ag> Cr> Pb> Cd> Sb> Co> Se> As. At the same time, mercury is the only element whose concentration in larch conifers is much higher, 3.8 times, than that of land plants. The article presents a correlation table of the interaction of chemical elements. The table shows that titanium, aluminum, zinc, and silver have a greater effect on the content of chemical elements in conifers. The results presented in the article were obtained in the studied area for the first time. It is important to use the results of this work to monitor environmental pollution, to take into account when using larch to obtain medicinal substances, and to increase the productivity of forest plantations. Further research in this area may be related to other areas of distribution of larch forests, geochemical assessment of the region.

Keywords: Gmelin larch, needles, Udokan ridge, chemical elements.

* Corresponding author.

References

1. Iroshnikov A.I. *Listvennitsy Rossii. Bioraznoobraziye i selektsiya*. [Larch trees of Russia. Biodiversity and breeding]. Moscow, 2004, 182 p. (in Russ.).
2. Minayeva V.G. *Lekarstvennyye rasteniya Sibiri*. [Medicinal plants of Siberia]. Novosibirsk, 1970, 300 p. (in Russ.).
3. Kashin V.I., Kozobrodov A.S. *Listvennichnyye lesa Yevropeyskogo severa Rossii*. [Larch forests of the European north of Russia]. Arkhangel'sk, 1984, 223 p. (in Russ.).
4. Il'in B.I. *Tyazhelyye metally v sisteme pochva – rasteniya*. [Heavy metals in the soil-plant system]. Novosibirsk, 1991, 151 p. (in Russ.).
5. Batova Yu.V., Kaznina N.M., Titov A.F., Laydinen G.F. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye i tekhnicheskkiye nauki*, 2014, vol. 19, no. 5, pp. 1642–1645. (in Russ.).
6. Popp Ya.I., Bokova T.I. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2017, no. 1 (42), pp. 84–92. (in Russ.).
7. Trubina M.R., Vorobeychik Ye.L. *Rastitel'nyye resursy*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 203–222. (in Russ.).
8. Kamanina I.Z., Kaplina S.P., Salikhova F.S. *Nauchnoye obozreniye*, 2019, no. 11, pp. 29–34. (in Russ.).
9. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh*. [Trace elements in soils and plants]. Moscow, 1989, 439 p. (in Russ.).
10. Orlov D.S. *Khimiya pochv*. [Soil chemistry]. Moscow, 1985, 376 p. (in Russ.).
11. Kashin V.K., Ivanov G.M. *Agrokhiimiya*, 2005, no. 3, pp. 67–73. (in Russ.).
12. ISO 8288. *Kachestvo vody. Opredeleniye kobal'ta, nikelya, medi, tsinka, kadmiya i svintsa. Plamennyye atomno-absorbtsionnyye spektrometricheskkiye metody*. [ISO 8288. Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods]. Astana, 2005, 23 p. (in Russ.); ISO 11885. *Kachestvo vody. Opredeleniye sodержaniya 33 elementov metodom atomnoy emissionnoy spektrometrii s primeneni- yem induktsionno svyazannoy plazmy*. [ISO 11885. Water quality. Determination of the content of 33 elements by atomic emission spectrometry using inductively coupled plasma]. 2009, 37 p. (in Russ.).
13. *Metodika opredeleniya mikroelementov v pochvakh, rasteniyakh i vode* [Methods for the determination of trace elements in soils, plants and water], ed. I.G. Vazhenin. Moscow, 1974, 284 p. (in Russ.).
14. *Unifitsirovannyye metody monitoringa fonovogo zagryazneniya prirodnoy sredy* [Unified Methods for Monitoring of Background Environmental Pollution], ed. F.Ya. Rovinskiy. Moscow, 1986, 182 p. (in Russ.).
15. Pelymskiy G.A., Lapteva N.I. *Zhizn' Zemli*, 2010, vol. 32, pp. 88–91. (in Russ.).
16. Zinov'ev Yu.I. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2009, no. 53, pp. 63–68. (in Russ.).
17. Zamana L.V., Usmanov M.T., Borzenko S.V. *Vodnyye resursy*, 2007, vol. 34, no. 3, pp. 345–355. (in Russ.).
18. Votkevich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.I., Prokhorov V.G. *Spravochnik po geokhimii*. [Handbook of geochemistry]. Moscow, 1990, 480 p. (in Russ.).
19. Zauralov O.A. *Kratkiy kurs fiziologii i biokhimii rasteniy*. [A short course in plant physiology and biochemistry]. Saransk, 1995, 228 p. (in Russ.).
20. Aristarkhov A.N. *Optimizatsiya pitaniya rasteniy i primeneniya udobreniy v agroekosistemakh*. [Optimization of plant nutrition and fertilization in agroecosystems]. Moscow, 2000, 524 p. (in Russ.).
21. Kashin V.K. *Agrokhiimiya*, 2012, no. 11, pp. 74–81. (in Russ.).
22. Puzanov A.V., Baboshkina S.V., Balykin S.N. *Prioritetnyye zadachi obespecheniya bezopasnosti i ekologicheskogo soprovozhdeniya puskov RN tipa "Soyuz", napravleniya ikh realizatsii. Trudy vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Priority tasks of ensuring safety and environmental support of launches of the "Soyuz" type LV, directions of their implementation. Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference]. 2017, pp. 259–267. (in Russ.).
23. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh*. [Trace elements in soils and plants]. Moscow, 1989, 439 p. (in Russ.).
24. Filenko R.A., Yurgenson G.A. *Uchenyye zapiski ZabGGPU*, 2011, no. 1 (36), pp. 209–213. (in Russ.).
25. Kashin V.K. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2019, no. 19, pp. 259–266. (in Russ.).
26. Petrosyan V.S., Shuvalova Ye.A. *Khimiya i toksikologiya okruzhayushchey sredy*. [Chemistry and Toxicology of the Environment]. Moscow, 2017, 640 p. (in Russ.).
27. Kasimov N.S., Kosheleva N.Ye., Sorokina O.I., Gunin P.D., Bazha S.N., Enkh-Amgalan S. *Aridnyye ekosistemy*, 2011, vol. 17, no. 4 (49), pp. 14–31. (in Russ.).
28. Kashin V.K. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2009, no. 17, pp. 379–388. (in Russ.).
29. Orlov D.S. *Khimiya pochv*. [Soil chemistry]. Moscow, 1985, 376 p. (in Russ.).
30. Kashin V.K. *Agrokhiimiya*, 2009, no. 8, pp. 65–71. (in Russ.).
31. Gulyayeva U.A., Yermakov V.V., Tyutikov S.F. *Zdorovaya okruzhayushchaya sreda – osnova bezopasnosti regionov. Sbornik trudov pervogo mezhdunarodnogo ekologicheskogo foruma*. [Healthy environment – the basis for regional security. Proceedings of the first international environmental forum]. Ryazan', 2017, pp. 70–73. (in Russ.).
32. Kashin V.K., Ivanov G.M. *Agrokhiimiya*, 2005, no. 3, pp. 67–73. (in Russ.).
33. Kashin V.K., Ivanov G.M. *Agrokhiimiya*, 2004, no. 5, pp. 66–71. (in Russ.).
34. Sosorova S.B. *Pochvovedeniye*, 2009, no. 7, pp. 806–813. (in Russ.).
35. Kashin V.K., Ivanov G.M. *Agrokhiimiya*, 2009, no. 3, pp. 71–75. (in Russ.).

Received November 13, 2020

Revised January 14, 2021

Accepted February 17, 2021