

Накопление тяжёлых металлов и мышьяка в талломах *Cladonia rangiferina* на Европейском Севере России

© 2020. В. В. Елсаков¹, к. б. н., с. н. с.,И. Г. Захожий¹, к. б. н., н. с., А. С. Шуйский², м. н. с.,¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,²Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54,
e-mail: elsakov@ib.komisc.ru

Исследовали содержание тяжёлых металлов (ТМ) (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Hg) и As в образцах кладонии оленьей (*Cladonia rangiferina* L.), отобранных на отдельных участках в долготных границах Европейского Севера России (73 точки сборов). Установлены условно фоновые показатели содержания элементов в талломах для удалённых от промышленных центров территорий и диапазоны их варибельности на участках в зоне влияния промышленных объектов. Наиболее значимыми факторами, определяющими уровень аккумуляции ТМ, являются удалённость от производственных объектов чёрной и цветной металлургии, приближённость к технологическим площадкам и минеральным отсыпкам инженерной инфраструктуры (дороги, отвалы, песчаные карьеры, площадки буровых). Средние значения содержания As, Cu, Co и Ni в талломах лишайника, отобранных в импактной зоне комбината по переработке медно-никелевого сырья (Мурманская область), в 1,4–22 раза выше максимально допустимого уровня, приводимого в нормативных документах для растительных кормов сельскохозяйственных животных. В сообществах тундровой и лесной зоны Европейского Северо-Востока выявлены локальные участки с повышенной концентрацией ряда ТМ. Существенные отклонения содержания ТМ в слоевищах могут быть следствием осаждения на поверхности и проникновения в межклеточное пространство талломов пылевых минеральных частиц, поступающих с выбросами промышленных объектов и транспортной инфраструктуры.

Ключевые слова: лишайники, *Cladonia rangiferina*, Европейский Север России, тяжёлые металлы.

Accumulation of heavy metals and arsenic in *Cladonia rangiferina* in the European north of Russia

© 2020. V. V. Elsakov¹ ORCID: 0000-0001-7111-5161¹I. G. Zakhochiy¹ ORCID: 0000-0003-0918-745X²A. S. Shuyskiy² ORCID: 0000-0002-6928-9354²¹Institute of Biology of Komi Scientific Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Science,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,²Institute of Geology of Komi Scientific Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Science,
54, Pervomayskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: elsakov@ib.komisc.ru

Lichens can accumulate different pollutants and serve as a source of that element's migration in trophic chains. The content of heavy metals (HM) (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Hg) and As was estimated in samples of *Cladonia rangiferina* L. taken in the European North of Russia. Sampling areas included the territory of the western part of the Kola Peninsula, Kanin Peninsula, Timan, Malozemelskaya, Bolshezemelskaya and Yamal Peninsula tundras and the taiga zone of the Komi Republic. The content of HM and As in lichens thalli for native territories and diapasons of their variability in the zone of influence of industrial impacts facilities are established. The average content of main toxic elements in the lichen from the intact territories of the European Northeast was in the range of 0.5–1.8 mg/kg for Pb; 1.0–2.7 mg/kg for Ni; 0.1–0.7 mg/kg for Co; 0.1–0.5 mg/kg for As and about 0.1 mg/kg for Cd. The content of Hg in lichen samples in the study area varied from 9.0 to 51.0 µg/kg. The distance from industrial pollutant emission sources (mainly ferrous and non-ferrous metallurgy) and proximity to technological sites and mineral dumping of engineering infrastructure were the most significant factors determining the level of HM accumulation. The average content of HM

and As in the thalli from the impact zones of the copper-nickel processing plant (Kola Peninsula) was: Ni – 65.2, Cu – 44.4, Co – 2.3, As – 0.7 mg/kg. This is 1.4–22 times higher than the sanitary standards level given in the regulatory documents for grass feed of farm animals. Local areas with an increased concentration of several HMs were identified in the communities of the tundra and forest zones of the European Northeast. Significant deviations of the HM content in thalli were related with dust mineral particles deposits (on the surface and the intercellular space of thalli) of coming from emissions of industrial facilities and transport infrastructure. Elemental analysis of dust particles showed that Fe, Al, and Si compounds predominate in their composition. Some mineral particles are characterized by a relatively high content of Ca, Ti, and Ni.

Keywords: lichens, *Cladonia rangiferina*, European North of Russia, heavy metals.

Лишайники рода *Cladonia* широко распространены на территории Европейского Севера России и Западной Сибири. Представители этого рода наряду с *Cetraria* sp. и *Flavocetraria* sp. составляют основу зимнего рациона северного оленя. Известно, что лишайники способны аккумулировать различные поллютанты, в том числе тяжёлые металлы (ТМ) [1–3], и служат источником поступления загрязняющих веществ в трофические цепи [4]. Из токсичных элементов наибольшее ветеринарно-санитарное и токсикологическое значение имеют Hg, Cd, Pb и As, что и обуславливает актуальность мониторинговых исследований содержания данных элементов в лишайниках.

Цель работы состояла в выявлении закономерностей накопления тяжёлых металлов и As в талломах *Cladonia rangiferina* L. в тундровых и лесных фитоценозах на территории

Европейского Севера России и Западной Сибири (полуостров Ямал), а также оценке потенциально возможных фоновых показателей и пределов аккумуляции ТМ и As для лишайников в условиях воздействия антропогенных факторов.

Материалы и методы

Образцы лишайника собраны на 73 участках, расположенных в лесных, болотных (грядово-мочажинные комплексы), тундровых и горно-тундровых фитоценозах (рис. 1, табл.).

Для количественного химического анализа использовали верхние (3–5 см) части подцедев. Минерализацию образцов осуществляли под воздействием микроволнового поля в присутствии концентрированной HNO₃ и H₂O₂. Анализ содержания кислотораство-

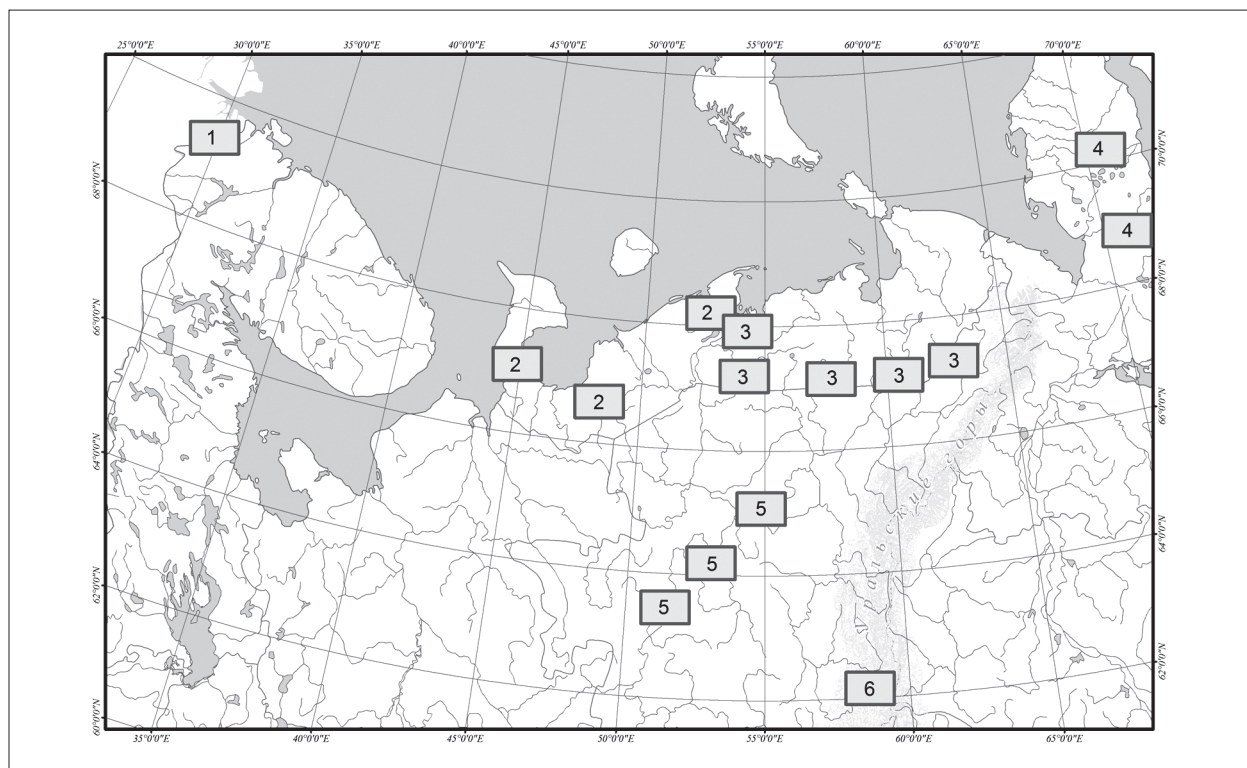


Рис. 1. Районы отбора образцов *Cladonia rangiferina* (обозначения см. в табл.)

Fig. 1. Schematic map of the *Cladonia rangiferina* sampling localities (see Table and text for designations)

Таблица / Table

Химический состав талломов *Cladonia rangiferina* на Европейском Севере России
Chemical composition of the *Cladonia rangiferina* thallus from European North of Russia

Участки отбора Sampling area	n	Содержание элементов (мг/кг) / Element content (mg/kg)									
		Cu	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Hg*
1. Мурманская область, заповедник «Пасвик» Murmansk region, "Pasvik" reserve	19	5.1-109* 44,4	0.5-3.3 1,5	0.1-0.28 0,17	9.3-19.0 14,6	9.0-160 65,2	0.3-6.4 2,3	10-120 55,2	74-930 417,2	0.1-1.7 0,7	14-46 27,0
2. Канинская, Тиманская, Малоземельская тундры Kanin, Timan, Malozemelskaya tundra	14	0.9-2.0 1,4	0.5-2.0 1,1	<0.08-0.1 0,1	9.5-27.0 19,6	0.59-9.0 1,9	0.10-0.22 0,12	19-330 86,4	53-340 136,9	<0.1-0.1 0,1	12-51 28,7
3. Большеземельская тундра (Ненецкий АО, Республика Коми) Bolshezemelskaya tundra (Nenets and Komi administrative districts)	16	0.8-7.4 1,9	<0.5-5.9 1,4	<0.08-0.2 0,11	6.7-29.0 16,0	0.1-12.0 2,7	<0.1-1.5 0,34	51.0-180 113,7	70.0-2400 346,4	<0.1-0.70 0,48	21-38 28,0
4. Полуостров Ямал, южная тундра Yamal Peninsula, southern tundra	5	1.6-2.3 1,8	0.2-0.9 0,5	<0.1-0.1 0,1	12.3-21.0 16,4	0.8-4.5 2,7	0.2-1.9 0,7	55.0-170 101	230-410 332,0	0.1-0.2 0,1	23-40 30,4
5. Северная тайга, Республика Коми / North taiga of Komi Republic	6	1.0-2.1 1,8	0.5-2.0 1,2	<0.1-0.24 0,1	10.9-20.0 15,2	0.1-2.7 1,0	0.1-0.2 0,12	41.0-180 96,3	60-220 111	<0.1-0.1 0,1	9.0-23 16,5
6. Средняя тайга Республики Коми, Печоро-Ильчский заповедник The middle taiga of Komi Republic, Pechora-Ilych Reserve	13	0.7-5.9 1,7	0.4-6.2 1,8	<0.1-0.25 0,1	11.0-26.0 17,3	0.5-5.6 2,3	0.1-0.73 0,25	71.0-200 112,7	57-1100 286,1	0.1 0.22 0,14	11.0-43.0 23,0

Примечание: * – показаны пределы значений (числитель) и средние величины (знаменатель), n – количество образцов, * – мг/кг.
Note: * – limits of values (numerator) and average values (denominator), n is the number of samples, * – µg/kg.

римых форм Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Fe и As выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ФР.1.31.2006.02149) на спектрометре Spectro Ciros CCD («SPECTRO Analytical Instruments», Германия), ртути – методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ФР.1.31.2007.03904) на анализаторе РА-915М («ЛЮМЭКС», Россия). Изучение локализации металлов в талломах лишайника осуществили с применением сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMH («Tescan», Чехия) в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Анализ химического состава минералов произведён в режиме EDS с использованием энергодисперсионного детектора INCA X-MAX (Oxford Instruments plc, Великобритания).

Результаты и обсуждение

Анализ полученных результатов выявил значительную вариабельность накопления ТМ талломами *C. rangiferina* в пределах изучаемой территории (табл.).

Наиболее высокое содержание Cu, Cd, Ni, Co и As отмечено в образцах, собранных в зоне влияния АО «Кольская ГМК» ПАО «Норникель» (Мурманская область, заповедник «Пасвик») [5]. Максимальные концентрации Cu и Ni в талломах лишайников на данной территории более чем в десять раз выше показателя для тундровой и таёжной зоны Республики Коми и Ненецкого АО. Сравнение средних, для каждой из изученных территорий, величин содержания ТМ указывает на значительное полиметаллическое загрязнение вблизи производственных объектов АО «Кольская ГМК» и существенную аккумуляцию данных элементов лишайниками. Средние значения содержания As, Cu, Co и Ni в талломах *C. rangiferina* в 1,4–22 раза выше максимально-допустимых уровней (МДУ), приводимых в нормативных документах для грубых и сочных кормов сельскохозяйственных животных [6].

Образцы лишайников из таёжных фитоценозов на территории Республики Коми и Ненецкого АО характеризовались сравнительно низкими значениями средних величин содержания большинства ТМ и As. Абсолютные значения содержания Cu, Pb, Fe и Zn в талломах *C. rangiferina* не превышают или сопоставимы с приводимыми в литературе [7] величинами накопления ТМ для эпигейных видов лишайников. В пределах Европейского Северо-Востока, в отличие от западной части

Кольского полуострова [8], нами не выявлено чётких закономерностей пространственного распределения ТМ, что указывает на возможность реализации различных сценариев поступления поллютантов. Лишайники, в отличие от сосудистых растений, поглощают минеральные элементы всей поверхностью, как из атмосферы, так и из субстрата, что зачастую затрудняет идентификацию источника загрязнения. Так, помимо поступления минеральных элементов с осадками и пылевыми частицами, на аккумуляцию ТМ лишайниками значительное влияние может оказывать их содержание и подвижность в верхних почвенных горизонтах [9].

Средние значения содержания ТМ и As в талломах *C. rangiferina* на Европейском Северо-Востоке близки к фоновым показателям и могут быть использованы при разработке критериев оценки качества и безопасности кормовых лишайников. Полученные данные свидетельствуют, что содержание As и ТМ (за исключением Fe) в талломах *C. rangiferina* не превышают величины МДУ для грубых и сочных кормов сельскохозяйственных животных [6].

Следует отметить, что отдельные образцы из северотаёжных фитоценозов имели относительно высокое содержание Co, Cu, Pb и Fe (табл.), несмотря на удалённость участков их отбора от крупных промышленных источников выбросов. Моделирование обратных траекторий поступления воздушных масс к участкам отбора образцов с пастбищ, на которых проводится зимний выпас оленей СПК «Ижемский оленевод» с использованием модели «HYSPLIT» (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), показало возможный принос загрязнителей от удалённых источников эмиссии, расположенных на территории соседних регионов. Возможным источником поступления загрязняющих веществ являются крупные металлургические предприятия Пермской, Свердловской, Владимирской областей, Красноярского края.

В сообществах тундровой зоны Европейского Северо-Востока России отмечаются локальные участки с повышенным содержанием ряда ТМ, прежде всего Fe (табл.), в образцах *C. rangiferina*. Часто они приближены к промышленным объектам и транспортной инфраструктуре. Так, в районе аэропорта пос. Харьяга (Ненецкий АО) в талломах отмечаются наиболее высокие (по региону) содержания Fe (2400 мг/кг), Pb (5,9 мг/кг), Ni (12 мг/кг) и Co (1,5 мг/кг). Считается, что значительная доля валового содержания металлов в лишайниках может быть сосредото-

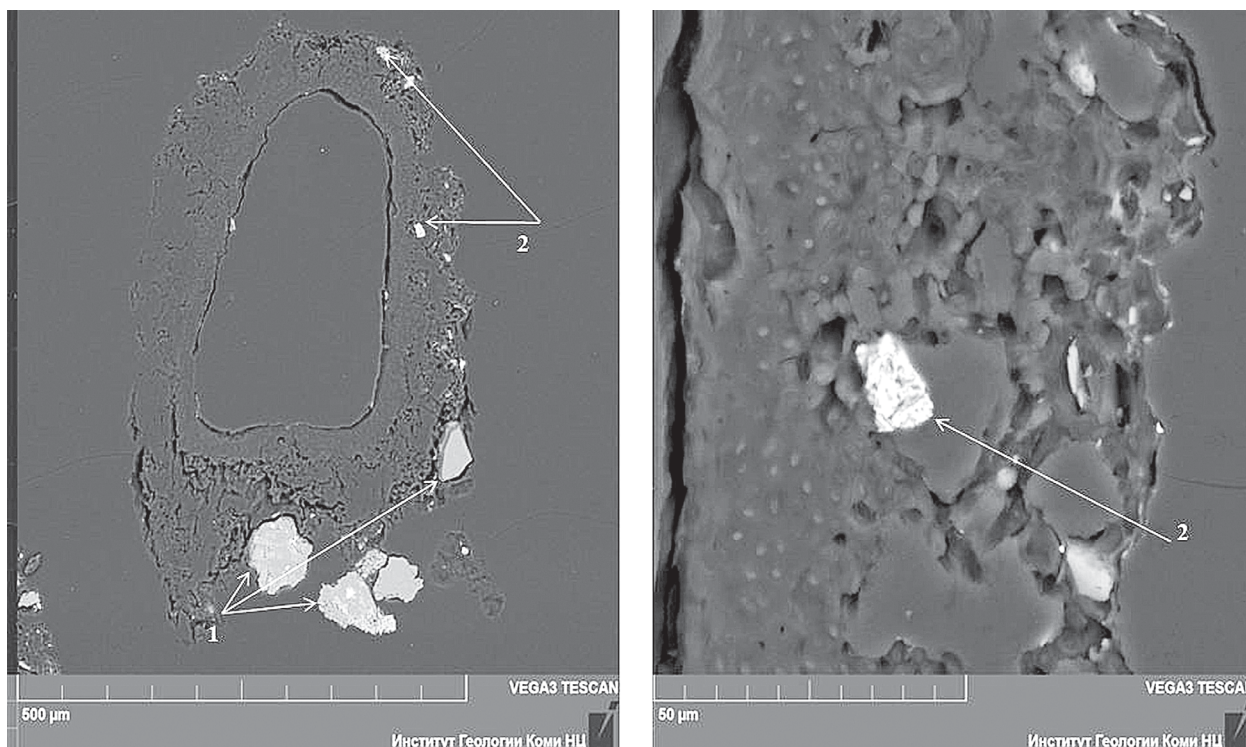


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поперечного среза таллома *Cladonia rangiferina*, полученные в режиме обратно-рассеянных электронов: 1 – минеральные частицы на поверхности таллома; 2 – минеральные частицы в межклеточном пространстве талломов

Fig. 2. Scanning electron microscopy (backscattered electron mode) micrographs of *Cladonia rangiferina* thallus cross section: 1 – mineral particles on the thallus surface; 2 – mineral particles in the intercellular space of the thallus

чена в пылевых частицах, локализованных на поверхности и/или инкорпорированных в межклеточное пространство талломов [3, 10, 11]. Анализ образцов *C. rangiferina*, собранных вблизи песчаных насыпей пос. Харьяга, выявил присутствие на поверхности талломов и его внутренних полостях многочисленных минеральных включений (рис. 2).

Элементный анализ пылевых частиц показал, что в их составе преобладают соединения железа, алюминия и кремния. Помимо этого, для некоторых частиц характерно сравнительно высокое содержание Ti, Ni и Ca. В перечне выявленных элементов также отмечены Mg, P, V, Cr и Mn. Химический состав пылевых частиц позволяет отнести их к следующим минералам: титанит, пирит, эпидот, рутил, ильменит, полевые шпаты, кварц, барит, хромит, хлорит и др.

Осаждение на поверхности талломов минеральных частиц следует рассматривать как один из важных источников загрязнений лишайников. Так, на отдельных участках автопроезда вдоль магистрального газопровода «Бованенково-Ухта» на территории ПСК «Оленевод» протяжённость пылевых выбросов от автодороги фиксируется на расстоянии до 1 км [12]. Наблюдается аккумуляция пыли на зе-

лёных частях растений в количестве до 10 г/м². По данным снегомерной съёмки, выполненной вблизи открытых карьеров доломитов осаждение твёрдых частиц вокруг источников выбросов формирует ореолы рассеивания, аккумулирующие до 30 г/м² пыли [13].

Заключение

Таким образом, в тундровых и таёжных фитоценозах Европейского Севера накопление ТМ и As в талломах лишайника *C. rangiferina* определяется фоновым уровнем поступления загрязнителей, близостью к объектам промышленных выбросов, а также трансграничным переносом поллютантов. Существенные отклонения содержания ряда ТМ в слоевищах могут быть следствием осаждения на поверхности и проникновения в межклеточное пространство талломов минеральных частиц, поступающих с пылевыми выбросами от промышленных объектов и транспортной инфраструктуры. Полиметаллическое загрязнение территории в результате производственной деятельности по переработке медно-никелевого сырья (Мурманская область) приводит к аккумуляции кормовыми лишайниками значительных количеств токсичных элементов, таких как Cu, Ni, Co и As.

Авторы благодарят сотрудников экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН за выполнение анализа химического состава талломов. Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН 2018–2020 гг. Подпрограмма Арктика. Проекты № 18-9-4-5 и № 18-4-4-20.

Литература

1. Węgrzyn M.H., Wietrzyk P., Lehm S., Beata Cykowska-Marzencka B., Polkowska Ż. Annual variability of heavy metal content in Svalbard reindeer faeces as a result of dietary preferences // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. P. 36693–36701.

2. Garty J. Biomonitoring heavy metal pollution with lichens // *Protocols in Lichenology* / Eds. I. Kranner, R. Beckett, A. Varma. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. P. 458–482.

3. Головкин Т.К., Шелякин М.А., Захожий И.Г., Табаленкова Г.Н., Пыстина Т.Н. Реакция лишайников на загрязнение среды при добыче бокситовой руды в таёжной зоне // *Теоретическая и прикладная экология*. 2018. № 2. С. 44–53.

4. Григорьева А.А., Миронова Г.Е., Олесова Л.Д., Кривошапкина З.Н., Семёнова Е.И., Ефремова А.В., Константинова Л.И., Яковлева А.И., Охлопкова Е.Д. Тяжёлые металлы как фактор загрязнения окружающей среды в условиях криолитозоны // *Проблемы региональной экологии*. 2018. № 6. С. 51–58.

5. Елсаков В.В., Поликарпова Н.В. Спутниковые методы в анализе изменений запаса лишайников в фитоценозах заповедника «Пасвик» // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2015. № 3. Т. 12. С. 87–97.

6. Временный максимально допустимый уровень содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках (ВМДУ-87). Утв. ГУВ Госагропрома СССР от 07.08.87 № 123-4/281-87 [Электронный ресурс] <http://www.fsvps.ru/fsvps/download/attachment/145066/mdu.pdf> (Дата обращения: 20.02.2020).

7. Pakarinen P. Nutrient and trace metal content and retention in reindeer lichen carpets of finnish ombrotrophic bogs // *Annales Botanici Fennici*. 1981. V. 18. P. 265–274.

8. Елсаков В.В., Новаковский А.Б., Поликарпова Н.В. Пространственные различия в аккумуляции элементов талломами лишайника *Cladonia rangiferina* на территории заповедника «Пасвик» // *Труды КарНЦ РАН. Сер. Экологические исследования*. 2018. № 5. С. 3–14.

9. Елькина Г.Я., Денева С.В., Лаптева Е.М. Тяжёлые металлы в системе почва–растение в биогеоценозах Большеземельской тундры // *Теоретическая и прикладная экология*. 2019. № 3. С. 41–47.

10. Garty J., Galun M., Kessel M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus // *The New Phytologist*. 1979. V. 82. P. 159–168.

11. Mikhailova I.N., Sharunova I.P. Dynamics of heavy metal accumulation in thalli of the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* // *Russian Journal of Ecology*. 2008. V. 39. No. 5. P. 346–352.

12. Патова Е.Н., Стенина А.С., Тикушева Л.Н., Лоскутова О.А., Сивков М.Д. Комплексная оценка водных экосистем бассейна реки Кары, трансформированных в результате транспортировки углеводов // *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем*. 2018. Т. 29. № 2. С. 30–50.

13. Бурмистрова В.В. Оценка состояния атмосферного воздуха в районе функционирования карьеров по добыче строительных материалов // *Народное хозяйство Республики Коми*. 2006. № 2. Т. 15. С. 224–227.

References

1. Węgrzyn M.H., Wietrzyk P., Lehm S., Beata Cykowska-Marzencka B., Polkowska Ż. Annual variability of heavy metal content in Svalbard reindeer faeces as a result of dietary preferences // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. P. 36693–36701. doi: 10.1007/s11356-018-3479-8

2. Garty J. Biomonitoring heavy metal pollution with lichens // *Protocols in Lichenology* / Eds. I. Kranner, R. Beckett, A. Varma. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. P. 458–482.

3. Golovko T.K., Shelyakin M.A., Zakhozhiy I.G., Tabalenkova G.N., Pystina T.N. The response of lichens to the environmental pollution under the bauxite mining in the taiga zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 44–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-044/2-053/1

4. Grigoreva A.A., Mironova G.E., Olesova L.D., Krivoshapkina Z.N., Semenova E.I., Efremova A.V., Konstantinova L.I., Yakovleva A.I., Okhlopko E.D. Heavy metals as a factor of environmental pollution in cryolithozone conditions // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2018. No. 6. P. 51–58 (in Russian). doi: 10.24411/1728-323X-2019-16051

5. Elsakov V.V., Polikarpova N.V. Satellite methods for the analysis of changes in lichen cover in vegetation communities of Pasvik Nature Reserve // *Current problems in remote sensing of the earth from space*. 2015. No. 3. V. 12. P. 87–97 (in Russian).

6. Temporary maximum permissible levels of certain chemical elements and gossypol in grass feed for farm animals and feed additives. (VMDU–87). Utv. GUV Gosagroproma SSSR ot 07.08.87 No. 123-4/281-87. [Internet resource] <http://www.fsvps.ru/fsvps/download/attachment/145066/mdu.pdf> (Accessed: 20.02.2020) (in Russian).

7. Pakarinen P. Nutrient and trace metal content and retention in reindeer lichen carpets of finnish ombrotrophic bogs // *Annales Botanici Fennici*. 1981. V. 18. P. 265–274.

8. Elsakov V.V., Novakovskiy A.B., Polikarpova N.V. Spatial differences in the accumulation of elements by the thalli of the *Cladonia rangiferina* lichen in the “Pasvik” Reserve // *Trudy KarNTs RAN. Ser. Ekologicheskkiye issledovaniya*. No. 5. 2018. P. 3–14 (in Russian). doi: 10.17076/eco641

9. El’kina G.Ya., Deneva S.V., Lapteva E.M. Heavy metals in soil–plant system in biogeocenoses of the Bolshzemelskaya Tundra // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 3. P. 41–47 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-041-047

10. Garty J., Galun M., Kessel M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen

thallus // *The New Phytologist*. 1979. V. 82. P. 159–168. doi: 10.1111/j.1469-8137.1979.tb07571.x

11. Mikhailova I.N., Sharunova I.P. Dynamics of heavy metal accumulation in thalli of the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* // *Russian Journal of Ecology*. 2008. V. 39. No. 5. P. 346–352.

12. Patova E.N., Stenina A.S., Tikusheva L.N., Loskutova O.A., Sivkov M.D. Complex assessment of water ecosystems of the Kara river basin transformed as a result of hydrocarbon transportation // *Problemy ekologicheskogo monitoringa i modelirovaniya ekosistem*. 2018. V. 29. No. 2. P. 30–50 (in Russian). doi: 10.21513/0207-2564-2018-2-30-50

13. Burmistrova V.V. The atmospheric air assessment of the area of building materials extraction quarries // *Narodnoye khozyaystvo Respubliki Komi*. 2006. No. 2. V. 15. P. 224–227 (in Russian).