

КОНТАМИНАЦИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ТРОФИЧЕСКОЙ ЦЕПИ МЕДОНОСНЫХ ПЧЕЛ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННО ОТЯГОЩЕННЫХ АРЕАЛОВ

HEAVY METAL CONTAMINATION OF THE TROPHIC CHAIN OF HONEY BEES IN HABITATS WITH A TECHNOGENIC BURDEN

**N. Nazarova
M. Golovko
O. Mikhailova**

Summary. Relevance: the lack of full scientific information on the patterns of migration of pollutants in the components of the trophic chain of honey bees in the conditions of oil-producing areas makes it necessary to monitor and analyze the state of the bees' habitat.

Purpose: a study of polymetallic contamination of the food chain of honey bees in the conditions of areas of the Republic of Tatarstan with a technogenic burden.

Methods: sampling (soil, plants, pollen, bees, and honey) was carried out in apiaries in 8 districts of Tatarstan (Russia). Determination of heavy metal concentrations in samples was carried out using inductively coupled plasma mass spectrometry. Statistical data processing was performed using Statistica 8.0. To determine the value of the technogenic burden on the bee habitat, mathematical calculations of the accumulation factor of heavy metals and the substance transfer factor were performed.

Results: high values of the substance transfer factor are typical for areas with an increased technogenic burden. Those areas showed significant contamination of soil, plants, bees, and bee products. In areas with an average technogenic burden, the soil, melliferous plants, bees, and, to a lesser extent, pollen and honey are significantly polluted. Areas with low technogenic burden had insignificant contamination of the soil... honey system.

Conclusions: the heavy metal accumulation in the soil-honey system has been analyzed. The mechanism of heavy metal migration has been studied and the most polluted part of the system has been identified. Based on calculations of the accumulation factor and substance transfer factor, areas with high, medium, and low technogenic burdens have been identified.

Keywords: environment; honey bees; heavy metals; accumulation, accumulation factor.

Назарова Надежда Петровна

*К.б.н., доцент, Альметьевский филиал ФГБОУ
ВО «Казанский национальный исследовательский
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»*

Головко Марина Викторовна

*К.п.н., доцент, Альметьевский филиал ФГБОУ
ВО «Казанский национальный исследовательский
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»*

golovko_mv@mail.ru

Михайлова Ольга Петровна

*М.н.с., старший преподаватель, Альметьевский
филиал ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский университет им. А.Н. Туполева-КАИ»*

wnl_08@mail.ru

Аннотация. Актуальность: отсутствие полноценных научных сведений о закономерностях миграции поллютантов в компонентах трофической цепи медоносных пчел в условиях нефтедобывающих ареалов создает необходимость выполнения мониторинга и анализа состояния среды обитания пчел.

Цель: исследование полиметаллического загрязнения пищевой цепи медоносных пчел в условиях техногенно-отягощенных ареалов Республики Татарстан

Методы исследования: отбор проб (почва, растения, пыльца, пчелы и мед) проводили на пасеках 8-ми районов Татарстана (Россия). Определение концентраций ТМ в пробах проводили с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Статистическую обработку данных проводили посредством Statistica 8.0. Для определения величины техногенной нагрузки (ТН) на местообитание пчел производили математические расчеты коэффициента накопления (КН) ТМ и коэффициента перехода вещества (КПВ).

Результаты: высокие значения КПВ свойственны для районов с повышенной ТН. Они имели существенное загрязнение почвы, растений и организма пчел и продуктов пчеловодства. В районах со средней ТН значительно загрязнены почва, медоносы, пчелы и в меньшей степени — пыльца и мед. Районы с низкой ТН имели незначительное загрязнение системы почва... мед.

Выводы: проделан анализ накопления ТМ в системе почва-мед. Изучен механизм миграции ТМ и определен наиболее загрязненный участок системы. На основе расчетов КН и КПВ выделены районы с повышенной, средней и низкой ТН.

Ключевые слова: окружающая среда; медоносные пчелы; тяжелые металлы; аккумуляция, коэффициент накопления.

Введение

В современном мире загрязнение природной среды остается одной из глобальных проблем, стоящих перед человечеством [3]. В настоящее время наблюдается возрастание концентрации ТМ в различных компонентах экосистемы [2]. Это объясняется стремительным развитием и ростом промышленности, транспорта, химизацией сельского хозяйства [3]. На территории России состояние окружающей среды по экологическим параметрам оценивается как неблагоприятное [3]. По состоянию пчелосемей, их выживаемости, количеству и качеству собираемого меда и пыльцы можно судить об экологической обстановке местности [6,7]. Возрастание концентрации ТМ в окружающей среде приводит к аккумуляции продуктами пчеловодства техногенных поллютантов, причем наибольшее загрязнение характерно для перги [1]. Из всей продукции пчеловодства наименьшей контаминацией поллютантами отличается мед при наибольшей загрязненности таких продуктов пчеловодства, как прополиса, воска, цветочной пыльцы и перги [2]. Пыльца является главным биоиндикатором загрязнения окружающей среды ТМ, содержание которых связано с ботаническим происхождением, годом и местом сбора пыльцы [4].

В Китае также регистрируются высокие концентрации металлов (Me) в различных компонентах экосистемы. ТМ в виде аэрозолей поступают в атмосферу производственной территории, а затем, транспортируясь на большие расстояния, осаждаются на почвах сельских районов и включаются в систему почва — растение (Luo X. et al, 2020). Никель поступает в атмосферный воздух в составе эмиссий электростанций и мусоросжигательных заводов, затем он осаждается на поверхности почвы. ТМ, содержащийся в сточных водах, может проникнуть в поверхностные воды [15]. Увеличение содержания ТМ в почве приводит к снижению активности микробных ферментов и уменьшению разнообразия популяций флоры и фауны, вызывая бесплодие и усиливая эрозию почвенного покрова [14]. Медоносные пчелы-опылители и расплод способны накапливать значительное количество ТМ. Отрицательное воздействие на молодых особей пчел оказывали высокие дозы Cd, Cu и Pb [8, 13]. Соединения Pb, присутствующие в выбросах, аккумулируются в телах медоносных пчел, и в продуктах пчеловодства [18]. Растения, растущие на богатых ТМ почвах, могут накапливать Me в своем нектаре, что может изменить на кормовое поведение насекомых-опылителей [19].

Распространение и миграция токсикантов в медоносные растения, пчелопродукты, организм взрослых пчел, куколок изучались многими исследователями [2, 3, 8, 14, 18, 19, 20]. Однако, до настоящего времени от-

сутствуют общие представления о применении меда, пыльцы и медоносных пчел в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды ТМ [6].

Методы исследований

Для проведения научных исследований были выбраны по 3 пасечные территории в Альметьевском (#1), Азнакаевском (#2), Бугульминском (#3), Заинском (#4), Лениногорском (#5), Новошешминском (#6), Черемшанском (#7) районах, расположенных в юго-восточной части Республики Татарстан (Бугульминская возвышенность), где развиты сельское хозяйство, нефтедобывающая промышленность, теплоэнергетика, машиностроительная отрасль. Пасеки находятся в отдалении от больших индустриальных центров и населенных пунктов на расстоянии 30–45 км, но на незначительном расстоянии от автомагистралей и не скоростных дорог (на расстоянии 4 км и менее).

В качестве контроля выбраны пасеки и припасечные территории Верхнеуслонского района (#8). Данные исследуемые точки находятся на расстоянии более 5 км от автомагистралей, на западе Татарстана (северо-восточная часть Приволжской возвышенности). В отобранных образцах почвы, растениях-медоносах, тканях пчел и продуктах пчеловодства (меде, пыльце) оценивали содержание железа (Fe), меди (Cu), свинца (Pb), кадмия (Cd), никеля (Ni) и цинка (Zn).

Образцы почвы для анализов собирали в соответствии с нормативными требованиями к отбору почв при общих и локальных загрязнениях, изложенными в методических указаниях МУ 2.1.7.730–99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» и в Государственном стандарте ГОСТ 17.4.3.01–83 (СТСЭВ 3847–82) «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». Образцы растений-медоносов (надземная часть лопуха, одуванчика, цикория) подвергали сушке в тени. Для отбора проб растений использовали методические указания «МУ по определению ТМ в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства».

Живых пчел посредством встряхивания с соторамки, вынутой из улья, помещали в большие полиэтиленовые пакеты и подвергали замораживанию в морозильной камере при температуре — 18 °С до начала экспериментов. Отбор пчел производили трехкратно (май, июль, август). При сборе пыльцы предусматривали нормативные требования ГОСТ 28887–90 «Пыльца цветочная (обножка)» и санитарных правил и норм СанПиН 2.3.2.1078 – 01. Собранную пыльцу размещали на лотках слоем около 1 – 1,5 см и подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 38–41 °С до влажности не более 12,5%. Пробы меда отбирали из магазинных рамок (с каждой пя-

Таблица 1. Значения концентраций поллютантов (M±SD) в анализируемых пробах почвы, мг/кг

#	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	2216,36±200,5	1,13±0,12*	12,83±0,03**	25,78±8,02	18,08±2,55	25,54±38,02
2	1966,71±75,90**	0,87±0,03	9,88±3,69	26,73±8,22	37,88±6,21*	23,01±5,83
3	1996,62±154,97*	0,87±0,03	8,58±2,91	35,78±2,42**	22,53±1,99**	29,2±5,83
4	1701,72±127,30	0,81±0,06	10,33±2,24*	14,54±2,30	25,26±2,66*	82,33±39,6
5	1869,92±105,50*	1,17±0,58	7,77±1,90	26,33±6,14	13,24±1,23	33,92±14,81
6	1459,90±38,20	1,13±0,28	5,92±2,64	22,48±8,51	17,15±1,69	36,66±7,53
7	1176,69±118,40	0,83±0,06	4,59±0,45	14,69±2,44	13,85±1,08	24,97±0,69
8	1246,76±132,60	0,69±0,11	3,85±0,15	12,52±0,66	13,56±2,49	23,34±1,29
RMPL	-	3	100	50	100	300

Note: *p < 0,05, **p < 0,01 — различия между условно загрязненными объектами и контрольным объектом (# 8) статистически значимы

RMPL = (World Health Organization's) Recommended Maximum Permissible Levels — Рекомендуемые максимальные предельно допустимые уровни [23].

той полурамки). С соторамок производили вырез сотов с медом размером 5×5 см, мед отфильтровывали через ткань. Образцы меда хранили в плотно закрытых стеклянных контейнерах при температуре +5°C.

Для пробоподготовки готовились навески почвы, цветочной пыльцы, замороженных пчел по 0,5 г. Масса навески образцов меда составляла 10 г, растений — 25 г. Каждую навеску помещали во фторопластовые цилиндры, добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты, помещали в печь-минерализатор MARS5, где производили разложение проб при температуре 165°C, мощности 400 Вт, давлении 35000 кПа (350 бар) в течении 2 минут. После разложения, полученные растворы подвергали охлаждению, фильтрованию через фильтр «синяя лента» в мерную колбу объемом 100 см³ и разбавлению бидистиллированной водой до метки.

Определение содержания ТМ в пробах проводили с помощью ICP — MS анализа (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). При этом 2 пробирки с анализируемыми (параллельными измерениями) и холстыми растворами помещали в дозирующий модуль прибора и 3 раза фиксировали полученные данные.

Для расчета стандартных отклонений (SD) и средних величин (M) использовали статистическую программу Statistica 8.0. (Stat Soft, Tulsa, OK, USA). Количественные показатели полученных концентраций химических веществ представлены в таблицах 1–5 в виде средних арифметических величин (M) и стандартного отклонения (SD). Различия считали статистически значимыми при P ≤ 0,05 вариация, среднее арифметическое, среднеквадратичное отклонение (SD), Стандартная ошибка среднего, вединый и интерквартильный размах был рассчитан диапазон (IQR). Дистрибция данных была выбрана для нор-

мальности с Шапиро-Уилк W-тест. Данные с нормальным и ненормальным распределениями анализировались непараметрическими тестами. Различия этих образцов оценивались с помощью непараметрического U-критерия Манна-Уитни. Были рассмотрены различия статистически значимого при p ≤ 0,05.

Затем проводили математические вычисления коэффициента накопления (КН), отражающего отношение концентрации ТМ, переходящего из одного компонента трофической цепи (ТЦ) в другой. КН вычисляли по формуле 1, предложенной [4]:

$$\begin{aligned}
 \text{КН}_1 &= \frac{C_i(\text{растение})}{C_i(\text{почва})}, & \text{КН}_2 &= \frac{C_i(\text{растение})}{C_i(\text{пчела})}, \\
 \text{КН}_3 &= \frac{C_i(\text{пыльца})}{C_i(\text{растение})}, & \text{КН}_4 &= \frac{C_i(\text{пчела})}{C_i(\text{мед})},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $c_i(\text{растение})$ — концентрация i -ТМ в растении, мг/кг;

где $c_i(\text{почва})$ — концентрация i -ТМ в почве, мг/кг.

где $c_i(\text{пыльца})$ — концентрация i -ТМ в пыльце, мг/кг.

где $c_i(\text{пчела})$ — концентрация i -ТМ в теле пчел, мг/кг.

где $c_i(\text{мед})$ — концентрация i -ТМ в меде, мг/кг.

Для определения величины ТН рассчитывали коэффициент перехода веществ (КПВ)% по формуле 2, предложенной [5]:

$$\text{КПВ} = \frac{C_i(\text{мед})}{C_i(\text{почва})} 100\% \tag{2}$$

где $c_i(\text{мед})$ концентрация i -ТМ в меде, мг/кг;

$c_i(\text{почва})$ — концентрация i -ТМ в почве, мг/кг.

После завершения расчетов приступали к анализу и обобщению полученных результатов исследования. На основе анализа и обобщения полученных результатов были сформулированы выводы

Таблица 2. Значения концентраций загрязнителей ($M \pm SD$) в анализируемых пробах медоносных растений, мг/кг

#	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	984,68±45,40**	0,44±0,07*	13,09±0,10**	10,87±2,62	14,39±0,48**	129,27±31,90*
2	698,68±36,80	0,28±0,11	4,54±0,55*	7,31±0,38**	7,05±0,40*	15,87±1,03*
3	767,02±72,53	0,56±0,03**	5,02±0,23**	9,31±1,67*	8,97±0,68**	17,75±1,26*
4	686,03±53,38	0,48±0,03*	5,51±0,21**	7,27±0,96*	7,33±0,85	19,54±0,88**
5	691,34±100,10	0,53±0,08	4,62±0,36*	7,76±1,52*	8,64±0,48**	18,42±0,66**
6	749,33±78,48	0,47±0,07*	4,23±1,21	7,77±2,57	6,06±0,23	13,87±0,41*
7	616,65±30,51	0,13±0,09	3,43±0,39	5,09±0,70	6,58±0,54	10,63±1,06
8	602,68±27,78	0,29±0,09	2,59±0,41	4,28±0,26	5,35±0,24	10,24±0,78
RMPL	20	0,02	10	10	2	50

Note: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ — различия между условно загрязненными объектами и контрольным объектом (# 8) статистически значимы

RMPL = (World Health Organization's) Recommended Maximum Permissible Levels [16].

Результаты исследований

Количественные показатели тяжелых металлов в почве и растениях-медоносах

Контаминация ТМ была выражена присутствием в отобранных образцах почвы таких элементов, как Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn. Результаты полученных нами концентраций загрязнителей, содержащихся в почвах исследуемых районов представлены в таблице 1.

Концентрации ТМ в образцах почвы не превышали рекомендуемые предельно допустимые уровни, установленные ВОЗ [23]. Однако, концентрация Fe относительно контрольного объекта имела статистически значимое увеличение в образцах почв 2-го (1966,71±75,90 мг/кг при $p < 0,01$), 3-го (1996,62±154,97 мг/кг при $p < 0,05$) и 5-го района (869,92±105,50 мг/кг при $p < 0,05$). Концентрации Cd имела статистически значимые различия в пробах района № 1 (1,13±0,12 мг/кг, $p < 0,05$) по сравнению с контрольным объектом. Высокое содержание Ni отмечалось в почве, собранной с припасечных объектов района № 3 (35,78±2,42 мг/кг при $p < 0,01$).

Превышение ПДК валовой формы Pb (32 мг/кг) отмечено в пробах почвы 2-го района — 37,88±6,21 мг/кг при $p < 0,05$). Относительно контрольного района концентрация Pb во 2-м районе была превышена в 2,7 раза. В 5-м районе концентрация Pb имела наименьшее значение (13,2±1,23 мг/кг). Статистически значимые различия в содержании Pb относительно контрольных значений принадлежат 2-му (37,88±6,21 мг/кг при $p < 0,05$), 3-му (22,53±1,99 мг/кг при $p < 0,01$) и 4-му районам (25,26±2,66 при $p < 0,05$). Повышенные количества ТМ в почве могут приводить к их миграции в последующие структурные компоненты ТЦ медоносных пчел.

В связи с этим, проведя анализ количественного содержания ТМ в почве, важным представлялось отследить концентрацию данных элементов и в других структурных элементах трофической системы медоносных пчел. Данные по содержанию полиметаллических контаминантов в образцах исследуемых растениях-медоносах представлены в таблице 2.

Во всех образцах медоносных растений были отмечены значительные превышения РПДУ (ВОЗ) по Fe. Так максимальное превышение РПДУ (Fe) было отмечено в образцах растений 1-го района (984,68±45,40 ($p < 0,01$) мг/кг). Превышение РПДУ Cd (0,02 мг/кг) [16] также было отмечено во всех исследуемых образцах растений. Максимальная концентрация Cd отмечена в 3-м районе (0,56±0,034 мг/кг ($p < 0,01$)), минимум отмечен в 7-м районе — 0,13±0,09 мг/кг. Содержание Cu в образцах растений 1-го района составило 13,1±0,1 мг/кг ($p < 0,01$), что в 1,3 раза превышает РПДУ ВОЗ (10 мг/кг). Превышение РПДУ ВОЗ Ni (10 мг/кг) выявлено в пробах 1-го района (10,87±2,62 мг/кг). Статистически значимо увеличивалось содержание Ni в образцах растений 2-го района ($p < 0,01$) в 1,7 раза, а в 4-м и 5-м районах в 1,8–2 раза ($p < 0,05$). Превышение РПДУ ВОЗ Pb (2 мг/кг) в образцах растений не обнаружено. Высокие значения Pb обнаружены в образцах растений, собранных с припасечных территорий 1-го района, где в она 2,7 раза ($p < 0,01$), а в 3-м и 5-м — в 1,7–1,6 раза превысила контрольные величины ($p < 0,01$). Максимальные показатели по Zn были характерны для образцов растений 1-го района (129,3 мг/кг при $p < 0,05$), что в 2,6 раза превышает РПДУ Zn (50 мг/кг), установленные ВОЗ [16]. Проведя анализ количественного содержания ТМ в энтомофильных растениях, мы установили, что максимальная контаминация растений загрязнителями отмечена в образцах 1-го района. ТМ, содержащиеся в повышенных концентрациях в медоносных растениях через пыльцу растений мо-

Таблица 3. Значения концентраций поллютантов (M±SD) в анализируемых пробах пчел, мг/кг

#	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	1039,02±39,08**	1,85±0,03**	24,93±0,35**	3,36±1,82	14,70±1,21**	129,74±25,91**
2	880,04±46,29	1,83±0,03**	7,37±0,83*	7,77±0,64**	14,45±0,89**	63,01±9,11**
3	965,05±55,77	1,63±0,19**	12,23±5,86	5,69±2,55	10,77±1,08**	131,6±6,50**
4	1239,70±126,75*	1,62±0,10**	8,89±1,58*	0,84±0,00	8,27±1,59	94,68±56,55
5	851,36±44,21	1,52±0,03**	5,53±0,92	1,01±0,07	12,74±1,75*	87,32±35,80
6	994,74±38,74	0,91±0,16	5,12±0,53	0,78±0,06	9,37±3,02	63,63±13,26*
7	902,17±30,50	0,43±0,03	7,74±0,46*	0,90±0,06	9,48±1,33*	57,00±9,81**
8	840,76±10,69	0,50±0,17	2,40±1,40	0,59±0,20	4,94±0,54	9,21±0,10

Note: *p < 0,05, **p < 0,01 — различия между условно загрязненными объектами и контрольным объектом (# 8) статистически значимы

гут поступать организм пчел, затем — в пыльцу (пергу) и мед, которые являются универсальным кормом для взрослых пчел и для расплода. Следовательно, необходимо изучить концентрацию ТМ в организме пчел и пчелопродуктах.

Концентрация поллютантов в продуктах пчеловодства и организме медоносных пчел

Полученные данные по исследуемым нефтедобывающим ареалам РТ отражают высокие уровни концентраций ТМ в теле пчел по сравнению с контрольным объектом. Результаты исследования концентраций Me аккумулированных пчелами отражены в таблице 3.

Нормативных значений вредных веществ для организма пчел не разработаны

Концентрация Fe (1239,70±126,75 мг/кг) статистически значимо увеличивалась в образцах пчел 4-го района (p < 0,05) по сравнению с районом № 8 (840,76±10,69 мг/кг). В теле пчел, взятых с исследуемых пасек 1-го района содержание Fe составило 1039,02±39,08 мг/кг при p<0,01). Содержание Cd имела достоверные различия в образцах пчел 1-го (1,85±0,03 мг/кг, при p<0,01), 2-го (1,83±0,03 мг/кг при p<0,01), 3-го (1,63±0,19 мг/кг при p<0,01), 4-го (1,62±0,10 мг/кг при p<0,01) и 5-го (1,52±0,03 мг/кг при p<0,01) районов по сравнению контролем. Концентрация Cu (24,93±0,35 мг/кг) статистически значимо увеличивалось в образцах пчел, полученных с пасек 1-го района (p<0,01). Высокое количество Ni выявлено в пробах района № 2 (7,77±0,64 мг/кг, p<0,01). Максимальная концентрация Pb зарегистрирована в пробах пчел 1-го района (14,70±1,21 мг/кг), в которых его содержание было в три раза больше, чем в контроле (4,94±0,54 мг/кг). Концентрация Zn была максимальной в пробах пчел 3-го района (p<0,01) и составила 131,69±6,50 мг/кг, что в 14 раз выше контрольных значений (9,21±0,10 мг/кг). Как видно из проведенного анализа исследований, пчелы являлись активными по-

глотителями контаминантов. Высокие концентрации ТМ в теле пчел относительно контроля отмечались на всех исследуемых объектах.

Кроме того, следует отметить, что на сегодняшний день отсутствуют утвержденные нормативные концентрации химических веществ для медоносных пчел. Пчелы, являясь опылителями растений, переносят и трансформируют цветочную пыльцу в пергу и мед, при этом контаминанты, содержащиеся в цветочной пыльце могут поступать в мед и организм пчел. Высокие концентрации в пыльце и меде могут привести к снижению качества данных пчелопродуктов и негативно отразиться на здоровье пчел и их расплода. Наиболее токсичными химическими веществами в мире для пыльцы обозначены Cd и Pb. Однако, на сегодняшний день нет единого международного стандарта, в котором обозначены максимальные предельные уровни химических веществ в пчелиной пыльце [21]. В связи с этим в качестве предельных уровней ТМ в цветочной пыльце использовали Польский и Бразильский стандарты Исследование контаминации цветочной пыльцы Me, показало, что концентрация Fe значимо (p<0,01) возростала на 23,6% в пробах 1-го района и на 47,4% (p<0,05) — в пробах 4-го района, относительно контроля. Результаты мониторинга контаминации цветочной пыльцы Me представлены в таблице 4.

Во всех наших образцах пчелиной пыльцы, согласно Польским стандартам [21], отмечено превышение максимального допустимого предела (МДП) Cd (0,03 мг/кг). Статистически значимых различий концентраций Cd не зафиксировано. Высокие значения концентрации Cu были зафиксированы в пробах цветочной пыльцы, собранных с исследуемых пасек 1-го района (15,7±0,48 мг/кг при p<0,01). Минимальная концентрация Cu (0,79±0,36 мг/кг) отмечена в пробах пыльцы 8-го района. Относительно образцов контрольного района (образцы 8-го района) концентрация Cu статистически значимо увеличивалась в 1-м (1,47±0,17 мг/кг), 2-м

Таблица 4. Значения концентраций поллютантов ($M \pm SD$) в анализируемых пробах цветочной пыльцы, мг/кг

#	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	104,10±9,63*	0,38±0,009	15,75±0,48**	0,57±0,23	1,56±0,09	113,76±9,04**
2	72,34±14,90	0,38±0,007	6,89±2,31	0,61±0,034	1,45±0,13	10,99±0,39**
3	87,54±17,60	0,37±0,003	8,07±2,80	0,73±0,16	1,54±0,04	16,13±4,41*
4	97,82±7,66*	0,37±0,003	9,22±1,07**	0,75±0,06*	1,55±0,06	17,69±1,96**
5	57,16±7,33	0,37±0,006	6,85±2,11	0,83±0,00*	1,53±0,03	11,67±4,69
6	61,54±1,78	0,37±0,003	5,78±1,20*	0,57±0,02	1,45±0,06	6,09±0,91**
7	49,87±7,93	0,31±0,005	2,35±1,26	0,40±0,17	1,60±0,09	8,56±1,55**
8	56,13±5,63	0,07±0,027	0,79±0,36	0,36±0,14	1,39±0,07	5,47±0,003
Standard	-	0,03 ^{PS}	-	5 ^{BS}	0,5 ^{PS}	-

Note: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ — различия между условно загрязненными объектами и контрольным объектом (# 8) статистически значимы
PS — Polish Standard [21]
BS — Brazilian Standard [21]

Таблица 5. Значения концентраций поллютантов ($M \pm SD$) в анализируемых пробах меда, мг/кг

#	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	13,54±1,39*	0,05±0,00	1,47±0,17**	2,59±1,21	1,27±0,03**	12,43±0,56**
2	11,76±1,96	0,01±0,01	1,43±0,15**	1,40±0,10*	0,77±0,029*	6,75±1,10*
3	10,91±1,51	0,01±0,01	1,21±0,51	2,77±1,25	1,13±0,12**	4,99±0,06**
4	5,48±0,50	0,01±0,01	1,27±0,03**	1,74±1,08	0,59±0,04*	9,25±2,10*
5	5,58±0,72	0,02±0,01	1,33±0,03**	0,95±0,31	0,41±0,23*	7,10±1,68*
6	8,16±0,72	0,02±0,01	0,71±0,30	0,27±0,04	0,20±0,10**	6,60±0,90**
7	7,23±1,46	0,02±0,01	0,43±0,08*	0,67±0,36	0,15±0,14	4,30±0,90
8	6,95±0,74	0,001±0,00	0,11±0,05	0,56±0,28	0,12±0,11	2,36±0,03
Standard	15 ^{CA}	0,05 ^{EC}	5 ^{CA}	15 ^{FAO/WHO}	0,10 ^{EC}	5 ^{CA}

Note: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ — различия между условно загрязненными объектами и контрольным объектом (# 8) статистически значимы
CA — Codex Alimentarius/ WHO [25]
EC — Европейский союз [22]

FAO/WHO — Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization [20]

(1,43±0,15 мг/кг), 4-м (1,27±0,03 мг/кг), 5-м (1,33±0,03 мг/кг) при $p < 0,01$ и 7-м районах (0,43±0,08 мг/кг при $p < 0,05$). Согласно Бразильскому стандарту МДП Ni должен составлять не более 5 мг/кг в пыльце [21]. Превышений МДП Ni (5 мг/кг) в наших образцах цветочной пыльцы не обнаружено. Высокие концентрации Ni свойственны для образцов пыльцы 4-го (0,75±0,06 мг/кг при $p < 0,05$) и 5-го районов (0,83±0,00 мг/кг при $p < 0,05$). Во всех исследуемых нами образцах пчелиной пыльцы, согласно Польским стандартам, зафиксировано превышение максимального допустимого предела МДП Pb (0,5 мг/кг). Статистически значимых различий концентраций Pb в пробах цветочной пыльцы не зафиксировано. Относительно контроля высокие значения концентрации Zn

наблюдались во всех пробах цветочной пыльцы, однако максимальная концентрация отмечена в пробах пыльцы 1-го района 113,7±9,04 мг/кг ($p < 0,01$), что в 21 раз превышает контроль.

Результаты исследований количественных показателей Me в образцах меда отмечены в таблице 5.

В мире не существует специально разработанных максимальных допустимых пределов содержания ТМ в меде. Постановление комиссии (ЕС) № 1881/2006 от 19.12.2006 года Об установлении максимальных уровней загрязняющих веществ в пищевых продуктах (с изменениями, внесенными постановлением Комиссии (ЕС)

2015/1005 от 25.06.2015 года устанавливает максимальный уровень (МУ) Pb на уровне 0,10 мг/кг и Cd на уровне 0,05 мг/кг [22].

Согласно Codex Alimentarius, максимальное значение Fe, которое может содержаться в меде, составляет 15 мг/кг [25]. Превышение максимальных значений Fe в исследуемых образцах меда не обнаружено. Сверхнормативные значения Pb относительно МУ ЕС (2015/1005) (0,1 мг/кг) [22] зафиксированы во всех пробах меда. Максимальные превышения были зафиксированы для образцов меда 1-го ($1,27 \pm 0,03$ мг/кг) и 3-го ($1,13 \pm 0,12$ мг/кг) района при $p < 0,01$. Превышение МУ Cd (0,05 мг/кг) зарегистрировано в образцах меда 1-го района ($0,05 \pm 0,003$ мг/кг). Превышение нормативных значений Cu в образцах меда не зарегистрировано. Концентрации Cu в образцах меда варьировали в пределах $0,11 \pm 0,05$ – $1,47 \pm 0,17$ мг/кг. Максимальные концентрации Ni, утвержденные FAO/WHO, составляют 5 мг/кг. Превышений предельных значений Ni в исследуемых образцах меда не отмечалось. Высокие концентрации Ni, относительно контроля отмечены в образцах меда 1-го, 2-го, 3-го, 4-го, 5-го и 7-го районов. Превышение предельной концентрации Zn (5 мг/кг), установленной Комиссией Codex Alimentarius [25] отмечено в образцах меда 1-го ($12,43 \pm 0,56$ мг/кг при $p < 0,01$), 2-го ($6,75 \pm 1,10$ мг/кг при $p < 0,05$), 4-го ($9,25 \pm 2,10$ мг/кг при $p < 0,05$), 5-го ($7,10 \pm 1,68$ мг/кг при $p < 0,05$) и 6-го ($6,60 \pm 0,90$ мг/кг при $p < 0,01$) районов.

Расчет количественных значений КН Me показал, что миграция Cu отмечалась в следующих блоках трофической системы пчел района № 1: почва → растение-медонос, растение-медонос → медоносная пчела и растение-медонос → цветочная пыльца. Существенная миграция анализируемых ТМ во всех исследуемых техногенно-отягощенных районах происходила в сегменте «растение-медонос → медоносная пчела», так как величина КН Cu, Cd, Fe составляла больше 1. Так, коэффициент поглощения Fe в сегменте «растение-медонос → пчела» в пробах 1-го района был равен 1,06; для 2-го, 3-го, 6-го районов показатель КН составил 1,3, в пробах 4-го района КН — 1,8, в пробах 5-го района КН — 1,2, в пробах 7-го района КН составил, как и в контроле (8-й район) 1,4. КН контаминантов в составляющей ТЦ «медоносная пчела → мед» не превышал значения равного единице и имел наименьшую величину.

Для определения механизма транзита ТМ из начального структурного элемента системы почва... мед в конечный был рассчитан КПВ. Расчет КПВ показал, что наибольший переход Me в системе почва-мед был характерен для 1-го района, где он составил максимальное значение 8,4%, 3-го района — 7,6% и 5-го района — 7,7%. Для системы почва... мед 4-го района коэффициент миграции составил 6,6%, для 6-го района — КПВ равен

6,5%. В контрольном районе КПВ был наименьшим и составлял 3,2%. В связи с этим, 1-й, 3-й и 5-й районы отнесены к районам с повышенной ТН. Для данных ареалов характерно серьезное загрязнение всех компонентов ТЦ медоносных пчел. К территориям со средней ТН отнесены пасеки 2-го, 4-го, 6-го районов. Для районов со средней ТН было свойственно загрязнение ТМ почвенного покрова, растений-медоносов, пчел и слабая контаминация пыльцы и меда. К территории с низкой ТН был отнесен 7-й район, где значение КПВ составило 5,7%. Для данного ареала характерна незначительная контаминация Me участков системы почва...мед относительно районов с повышенной ТН, что, согласно нашим исследованиям, не повлияло на снижение качества пчелопродуктов по содержанию ТМ.

Обсуждение

Посредством МС с ИСП были определены концентрации ТМ в каждой структурной единице ТЦ почва — растение — цветочная пыльца — пчелы — мед. Образцы почвы 1-го района содержали высокие уровни Cd и Cu. Для проб почвосубстрата 2-го района была свойственна выраженная контаминация почв Pb. В исследуемых образцах почвы 3-го района зафиксированы высокие концентрации Fe, Cu, Pb. Максимальные количественные показатели в пробах почв 4-го района отмечены для Cu, Pb и Zn. В 5-м районе был зарегистрирован высокий уровень загрязнения почв Fe. В пробах почв 6-го и 7-го районов загрязнение почв ТМ не было ярко выражено. Полиметаллическая контаминация растений-медоносов представлена присутствием в них таких Me, как Cd, Zn, Pb, Ni и Cu, что подтверждают эксперименты [18]. Превышение предельно допустимого уровня Fe, утвержденного ВОЗ, отмечено во всех образцах растений, что согласуется с данными [21]. Количественные показатели ТМ в пробах цветочной пыльцы 1-го района также возрастали относительно проб 5-го, 6-го и 8-го районов. Высокие уровни аккумуляции характерны для Cu, Fe и Zn, и менее яркое увеличение характерно для Pb и Cd, что вероятно связано с разнообразной плотностью распределения исследуемых токсикантов от антропогенно-техногенного центра. Превышение нормативных величин Pb и Cd, согласно Polish Standard, выявлено во всех пробах цветочной пыльцы, что согласуется с научными данными [21]. Выявленные количественные показатели растущего уровня Cd [13] Cu, Zn, Pb, в организме пчел 1-го, 2-го, 3-го, 4-го районах, согласуются с данными экспериментальных работ [8, 12].

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что концентрация Me в энтомофильных растениях значительно ниже, чем в почве, что согласуется с исследованиями [9], а в организме насекомых-опылителей ниже, чем в растениях, но больше чем в продук-

тах пчеловодства, что согласуется с научными данными [12]. Поглощение сверхнормативных количеств Pb и Zn медом на пасеках 1–6-х районов было обусловлено их близкой сосредоточенностью к автотрассам и нефтедобывающим объектам, что согласуется с результатами научных работ [12, 19, 20].

Для понимания механизма миграции ТМ, был рассчитан КН для каждой составной части ТЦ почва ... мед. Показатель транзита контаминантов из одного участка системы в последующий в структурной части «растение-медонос → пчела» всех исследуемых районов превышал единицу, что свидетельствовало о высокой доле кумуляции пчелами ТМ. Фильтрация пчелами меда и пыльцы от избыточного количества ТМ указывает на защитное поведение насекомых для сохранения чистоты корма и жизнеспособности расплода. На основании зафиксированных показателей механизма аккумуляции, можно констатировать, что содержание ТМ в меде в существенно ниже, чем в пыльце, в цветочной пыльце меньше, чем в растениях-медоносах, а в растениях-медоносах несколько меньше, чем в почве, на которой они росли, что согласуется с результатами исследований [11, 12].

Результаты расчета КПВ позволили определить механизм транзита поллютантов из почвы (начальный компонент) в мед (конечный компонент). По значению КПВ изучаемые районы были распределены по величинам ТН. Районы, имеющие высокие значения ТН, отличались значительным поглощением ТМ на всех участках пищевой цепи почва...мед — районы с повышенной ТН. Для ареалов со средней ТН были отмечены аккумуляция поллютантов почвенным покровом, растительными сообществами и незначительное загрязнение продуктов пчеловодства (пыльцы и меда). К территориям с низкой ТН были отнесены районы с меньшим техногенным воз-

действием — низкой техногенной миграцией Me в ТЦ медоносных пчел). Медоносные пчелы являлись центральным объектом загрязнения поллютантами в значительной степени в районах с повышенной ТН.

Заключение

Таким образом, проведя исследование концентраций и аккумуляции загрязнителей в системе почва ... мед на пасеках техногенно отягощенных территорий, нами установлено сверхнормативное количество Pb и Zn в меде, Pb и Cd — в цветочной пыльце. Загрязнение продуктов пчеловодства на пасеках обусловлено с близким размещением в данной местности автомагистралей и нефтедобывающих объектов. Насыщение ТМ в меде было ниже, чем в организме пчел, что объясняет способность насекомых к фильтрации, защите гнезда и расплода.

Исследование загрязнения трофической системы «почва — растения — цветочная пыльца (обножка) — медоносные пчелы — мед» отражает воздействие ТН на качество среды обитания медоносных пчел. Установлено, что в пробах почвы всех исследуемых районов относительно контроля коэффициент загрязнения Fe, Cu, Pb, Ni превышал единицу. Наивысшие показатели уровней Fe, Cd, Cu, Ni, Zn в почве зарегистрированы на пасеках 1-го района; Fe, Cu, Ni, Pb — на исследуемых пасеках 2-го района; Fe, Cu Ni, Zn — на пасеках 3-го района; Fe, Cd, Ni — на исследуемых пасеках 5-го района.

Определение КН в каждом участке ТЦ почва...мед показало, что существенное накопление ТМ происходит в организме пчел. Согласно полученному КПВ, исследуемые местообитания пчел были распределены по величинам ТН: повышенная, средняя, низкая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтегареева, З.Р., Козлова, Г.Г., Онина, С.А. (2019). Влияние кислотности почвы на концентрацию тяжелых металлов в почве и продуктах пчеловодства. Бюллетень науки и практики, Т. 5, № 4, 184–188.
2. Борисова, С.А., Делаев, У.А. (2017). Загрязненность продукции пчеловодства тяжелыми металлами и радионуклидами. Современные проблемы пчеловодства: I международная научно-практическая конференция по пчеловодству в Чеченской Республике. Город: Грозный. Издательство: Чеченский государственный университет, 37–38.
3. Зиновьева, О.М., Колесникова, Л.А., Меркулова, А.М., Смирнова, Н.А. (2020) Анализ экологических проблем в угледобывающих регионах. Уголь, 62–67.
4. Ильин, В.Б., Степанова, М.Д. (1986). Тяжелые металлы в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 80–85.
5. Туктарова, Ю.В., Фархутдинов, Р.Г. (2013). Оценка генетической дифференциации пчел, находящихся в различных условиях автотранспортного загрязнения. Вестник Башкирского государственного аграрного университета, 2 (26). 65–68.
6. Щегольков, Н.Ф., Захаров, В.Л. (2019) Продукты пчеловодства как индикаторы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Агропромышленные технологии Центральной России, 3 (13), 8–14.
7. Яковлева, С.Н., Фаткуллин, Р.Р. (2018). Содержание тяжёлых металлов в медоносных растениях на территории Нагайбакского района Челябинской области. Известия Оренбургского государственного аграрного университета, 130–132.
8. Di, N., Hladun, K.R., Zhang, K., Liu, T.-X., Trumble, J.T. (2016). Laboratory bioassays on the impact of cadmium copper and lead on the development and survival of honeybee (*Apis mellifera* L.) larvae and foragers. Chemosphere, 152, 530–538.

9. Glavac, N.K., Djogo, S., Razic, S., Kreft, S., Veber, M. (2017). Accumulation of heavy metals from soil in medicinal plants. *Arh Hig Rada Toksikol*, 68, 236–244.
10. Luo, X., Bing, H., Luo, Z., Wang, Y., Jine, L. (2020) Impacts of atmospheric particulate matter pollution on environmental biogeochemistry of trace metals in soil-plant system: A review. *Environmental Pollution*, 255, 1, 113–119.
11. Maragou, N.C., Pavlidis, G., Karasali, H., Hatjina, F. (2017). Major and minor element levels in Greek apicultural products. *Global NEST Journal*, 19(3), 423–429.
12. Piven, O.T., Khimych, M.S., Salata, V.Z., Gutyj, B.V., Naidich, O.V., Skrypka, H.A., Koreneva, Z.B., Dvilyuk, I.V., Gorobey, O.M., Rud, V.O. (2020). Contamination of heavy metals and radionuclides in the honey with different production origin. *Ukrainian Journal of Ecology*, 10(2), 405–409.
13. Polykretis, P., Delfino, G., Petrocchelli, I., Cervo, R., Tanteri, G., Montori, G., Perito, B., Branca, J.J.B., Morucci, G., Gulisano, M. (2016) Evidence of immunocompetence reduction induced by cadmium exposure in honey bees (*Apis mellifera*). *Environmental Pollution*. 218, 826–834.
14. Prieto, M.J. Acevedo, S. O.A., Prieto, G.F., Nallely, T.G. (2018). Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Biodiversity International Journal*, 2(4), 362–376.
15. Shalini, A., Jain, C.K., Lokhande, R.S. Review of Heavy Metal Contamination in Soil. (2017). *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 3(5), 00139–0144.
16. Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Rehman H.U., Rauf, N., Shahab, S., Ameer, N., Sajed, M., Ullah, M., Rafeeq, M., Shaheen, Z. (2015). Accumulation of Heavy Metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water Collected from Tanda Dam kohat. *Journal of Pharmaceutical Sciences of Research*. Vol. 7(3), 2015, 89–97.
17. Xonic, C., Thrasyvoulou, A., Taj, H.F. El. (2015). Variability of hygienic behavior in bee *Apis mellifera macedonica*. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 21 (No 3), 674–679.
18. Xun, E., Zhang, Y., Zhao, J., Guo, J. (2018) Heavy metals in nectar modify behaviors of pollinators and nectar robbers: Consequences for plant fitness. *Environmental Pollution*, 242, 1166–1175.
19. Zhou, X., Taylor, M.P., Davies, P.J., Prasad, S. (2018) Identifying Sources of Environmental Contamination in European Honey Bees (*Apis mellifera*) Using Trace Elements and Lead Isotopic Compositions. *Environmental Sci. Technology*, 52 (3), 991–1001.
20. Aghamirlou, H. M., Khadem, M., Rahmani, A., Sadeghian, M., Mahvi, A.H., Akbarzadeh, A., Nazmara, S. (2015). Heavy metals determination in honey samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13 (1): 7. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/277360990>.
21. Altunatmaz, S.S., Tarhan, D., Acsu, F., Barutcu U.B., Or M.E. (2017) Mineral element and heavy metal (cadmium, lead and arsenic) levels of bee pollen in Turkey. *Food Science and Technology (Campinas)* Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/315304465>
22. Bartha, S., Taut, I., Goji, G., Vlad I.A., Dinulica, F. (2020) Heavy Metal Content in Polyfloral Honey and Potential Health Risk. A Case Study of Copsa Mica. *Journal Environmental Research and Public Health*, 17(5), 1507. Retrieved from <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/5/1507>
23. Chiroma, T.M., Ebebele, R.O., Hymore, F.K. (2014) Comparative Assessment Of Heavy Metal Levels In Soil, Vegetables And Urban Grey Waste Water Used For Irrigation In Yola And Kano. *International Refereed Journal of Engineering and Science ISSN (Online) 2319-183X, (Print) 2319-1821 Vol. 3, Is.2. PP01-09* Retrieved from <http://irjes.com/Papers/vol3-issue2/A03020109.pdf>
24. Goretti, E., Pallottini, M., Rossia, R., La Porta, G., Gardi, T., Cenci Goga, B.T., Elia, A.C., Galletti, M., Moroni, B., Petrocchelli, C., Selvaggi, R., Cappelletti, D. (2020). Heavy metal bioaccumulation in honeybee matrix, an indicator to assess the contamination level in terrestrial environments. *Environmental Pollution*, T. 256, 113–338. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749119323784>.
25. Leblebic, Z., Aksoy, A. (2008). Determination of Heavy Metals in Honey Samples from Central Anatolia by Using Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). *Polish Journal of Environmental Studies*, 17(4): 549–555. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/286188000>

© Назарова Надежда Петровна,

Головко Марина Викторовна (golovko_mv@mail.ru), Михайлова Ольга Петровна (wnl_08@mail.ru).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»