

ОЦЕНКА ИНДИКАТОРНОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЛИШАЙНИКОВ ПРИ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А. Ф. Мейсурова*, А. А. Нотов

УДК 504.054:546.3;543.4;582.29

Тверской государственной университет,
170100, Тверь, Россия; e-mail: alexandrauraz@mail.ru

(Поступила 26 сентября 2019)

На основе экологического мониторинга с использованием атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП-анализ) изучено распространение тяжелых металлов и металлоидов (ТМ) в лесопарковых зонах города Твери. Обнаружено содержание 14 ТМ в образцах лишайников двух видов (*Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*) и 13 ТМ в почвенных пробах. Спектры ТМ у обоих видов на всех изученных модельных территориях сходны. Выявлены различия в уровнях содержания металлов в лишайниках и почве. Они обусловлены спецификой процессов поглощения экотоксикантов живыми объектами. Характер накопления ТМ и индикаторные свойства лишайников зависят от степени антропогенной трансформации территории, особенностей экотопов и специфики химического состава лишайников. Большее индикаторное значение на антропогенно-трансформированных территориях имеет *Hypogymnia physodes*, а в ненарушенных фитоценозах — *Xanthoria parietina*. Каждый из этих видов позволяет достоверно выявлять цинк, марганец, медь, кадмий, ванадий, свинец. Олово и хром более активно поглощает *Xanthoria parietina*, а никель и кобальт — *Hypogymnia physodes*, что следует учитывать в мониторинговых исследованиях.

Ключевые слова: метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой, биомониторинг, тяжелый металл, металлоид, *Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*, эпифитный лишайник, индикаторный вид, уровень накопления.

We studied the prevalence of heavy metals and metalloids (HM) in forest park zones of Tver on the basis of ecological monitoring using ICP-AES-analysis. We detected the presence of 14 heavy metals in the samples of two lichen species (*Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*) and 13 HM in the soil specimens. The spectra of heavy metals in both species in all the investigated model territories are similar. However, the differences in the level of content of the abovementioned metals in lichens and the components of the environment are revealed. They are due to the specific processes of ecotoxicant absorption by living objects. The cumulative features of HM and the indicator abilities of the studied lichens depend on the anthropogenic transformation of territory and the ecotype features and specificity of the chemical composition of lichens species. For the anthropogenically transformed territories *Hypogymnia physodes* has the largest indicator value, and for undisturbed phytocenosis this indicator has a maximum for *Xanthoria parietina*. Each of these species allows us to diagnose zinc, manganese, copper, cadmium, vanadium, and lead. *Xanthoria parietina* actively absorbs tin and chrome, whereas *Hypogymnia physodes* absorbs nickel and cobalt. It should be considered during monitoring.

Keywords: ICP-AES analysis, biomonitoring, heavy metal, metalloid, *Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*, epiphytic lichens, indicator view, level of accumulation.

ESTIMATION OF THE INDICATOR ABILITY OF SEVERAL LICHENS AT ECOLOGICAL MONITORING OF METALS WITH THE USE OF ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

A. F. Meysurova*, A. A. Notov (Tver State University, Tver, 170100, Russia; e-mail: alexandrauraz@mail.ru)

Введение. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП-анализ) часто применяют в мониторинге тяжелых металлов и металлоидов (ТМ) в разных компонентах среды, в том числе в живых организмах [1, 2]. Среди биологических объектов особый интерес представляют лишайники [3—8]. АЭС-ИСП-анализ позволяет с высокой точностью выявлять ТМ в образце лишайника даже при их крайне низком содержании [4, 9—11]. Благодаря этому данный метод оказался перспективным при изучении элементного состава лишайников как в сильно трансформированных загрязненных экосистемах, так и на неизменных охраняемых природных территориях. Однако для более широкого и эффективного внедрения мониторинга ТМ с использованием АЭС-ИСП-анализа лишайников необходима сравнительная оценка индикаторной способности разных видов на территориях различного уровня трансформации и загрязнения. Подобные исследования только начинаются [9, 12], но их результаты очень важны для разработки методических основ мониторинга. В качестве объектов изучения индикаторных возможностей часто рассматривают два вида лишайников — *Xanthoria parietina* (L.) Belt. и *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. [8, 13—17]. Они широко распространены в урбоэкосистемах и в ненарушенных фитоценозах. Первый вид, как правило, массовый в особо загрязненных районах, тогда как второй распространен преимущественно в экосистемах среднего уровня антропогенной трансформации. Эти виды в разной степени чувствительны к загрязнению среды, но проявляют высокую активность к накоплению металлов и металлоидов, что отмечено многими авторами (см., например, [18—20]). Однако до сих пор не изучены особенности процесса поглощения ТМ у одного и того же вида в разных экологических условиях. Для разработки методических основ мониторинга металлов и металлоидов с использованием АЭС-ИСП-анализа актуальны сравнительные исследования индикаторной способности разных видов в зависимости от условий экотопов и специфики поглощения элементов их талломами.

Цель настоящей работы — выявление специфики накопления ТМ у лишайников *Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina* с помощью АЭС-ИСП-анализа и возможностей использования этих видов в мониторинговых исследованиях. Для этого необходимо оценить содержание металлов и металлоидов в образцах модельных видов и почвы; проанализировать специфику поглощения ТМ этими лишайниками и соотнести ее с характером накопления ТМ в почве; оценить индикаторную способность модельных видов лишайников и возможности их использования в биомониторинге.

Материалы и методы. Исследования проведены в административном центре Тверской области, г. Твери, в течение весенне-летнего сезона 2017 г. Образцы *Hypogymnia physodes* и *Xanthoria parietina* собраны на территории четырех памятников природы (ПП) регионального значения, которые находятся в условиях промышленного, транспортного и рекреационного воздействия. Пункты сбора (ПС) образцов выделены в ходе ранее проведенных исследований [19] (табл. 1). В каждом ПС взято по 3—5 образцов каждого вида. Всего изучено 20 ПС и ~180 проб. Одновременно с образцами лишайников в данных ПС взяты пробы почвы корневой сферы методом конверта с глубины 2—20 см от поверхности согласно методике [21, 22].

Содержание ТМ в образцах лишайников и пробах почв определено с помощью АЭС-ИСП-спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) по стандартной методике [7, 23]. Полученные концентрации выявленных ТМ в образцах лишайников сравнили с фоновыми значениями для Тверского региона [7], мировыми фоновыми показателями [24], а также с предельно допустимыми и ориентировочно допустимыми концентрациями (ПДК и ОДК) металлов в почве [25, 26]; в пробах почвы — с ПДК (ОДК) химических веществ в почве [25—27].

Для выявления корреляций между процессами аккумуляции ТМ в лишайниках и почве проанализировано соотношение уровней накопления элементов в этих объектах. При сопоставлении этих уровней целесообразно использовать показатель, аналогичный коэффициенту накопления металлов [28]. В связи с автономностью процессов поступления и аккумуляции ТМ в почве и талломах лишайников отношение содержания металла в образце лишайника к концентрации этого металла в почве обозначено как индекс соотношения уровней накопления элемента (ИС).

Статистическая обработка данных и определение параметров (числа проб конкретной выборки, среднего значения, стандартного отклонения, коэффициентов вариации и корреляции, *t*-критерия Стьюдента и др.) проведены с помощью стандартных методов математической статистики с использованием лицензионных программных продуктов Microsoft Office Excel 2013.

Т а б л и ц а 1. Характеристика пунктов сбора образцов лишайников и почвенных проб на территории изученных памятников природы [19] (г. Тверь)

№ ПС	Координаты ПС	Тип ПП	Площадь, га	Источники загрязнения	
				промышленность	транспорт
<i>Комсомольская роща</i>					
1	56°52'49.3"с.ш. 35°49'09.4"в.д.	е	498	машиностроение: ОАО “Тверской вагоностроительный завод”, ОАО Центросвармаш ОАО “Ритм” производство стройматериалов: ОАО “Тверской домостроительный комбинат”	автотранспорт (выезд на федеральную автомобильную трассу М10), трамвайные и троллейбусные линии
2	56°53'01.7"с.ш. 35°49'06.7"в.д.				
3	56°53'09.2"с.ш. 35°48'29.0"в.д.				
4	56°53'24.7"с.ш. 35°48'17.5"в.д.				
5	56°53'01.7"с.ш. 35°49'06.7"в.д.				
<i>Бобачевская роща</i>					
6	56°49'53.1"с.ш. 35°55'58.5"в.д.	е, и	14.9	машиностроение: ОАО “Тверской экскаваторный завод”, ЗАО “Тверской экспериментально-механический завод”, ЗАО ПФК “Тверьдизельагрегат”; химическая отрасль: ОАО “Тверьхимволокно–Полиэфир”, ОАО “Тверьхимволокно–Вискоза”, ОАО “Искож–Тверь”, ОАО “Сибур–ПЭТФ” энергетика: Тверская ТЭЦ-4	автотранспорт, трамвайные линии
7	56°49'50.9"с.ш. 35°56'10.3"в.д.				
8	56°49'54.4"с.ш. 35°56'05.9"в.д.				
9	56°49'54.4"с.ш. 35°55'55.6"в.д.				
10	56°49'55.5"с.ш. 35°56'05.4"в.д.				
<i>Березовая роща</i>					
11	56°49'53.1"с.ш. 35°55'58.5"в.д.	е, и	12	машиностроение: ОАО “Тверской экскаваторный завод”, ЗАО “Тверской экспериментально-механический завод”, ЗАО ПФК “Тверьдизельагрегат”; химическая отрасль: ОАО “Тверьхимволокно–Полиэфир”, ОАО “Тверьхимволокно–Вискоза”, ОАО “Искож–Тверь”, ОАО “Сибур–ПЭТФ” энергетика: Тверская ТЭЦ-4	автотранспорт (выезд на федеральную автомобильную трассу М10), троллейбусные линии
12	56°49'50.9"с.ш. 35°56'10.3"в.д.				
13	56°49'54.4"с.ш. 35°56'05.9"в.д.				
14	56°49'54.4"с.ш. 35°55'55.6"в.д.				
15	56°49'55.5"с.ш. 35°56'05.4"в.д.				
<i>Первомайская роща</i>					
16	56°50'33.9"с.ш. 35°49'55.9"в.д.	е	50	энергетика: Тверская ТЭЦ-1 машиностроение: ООО “Тверьстроймаш”, ОАО “Тверской завод электроаппаратуры — ЭЛТОР” производство стройматериалов: ООО “ЖБИ-1”, ООО “Комбинат ЖБИ-2”, ООО “ЖБИ Стройкомплект” химическая отрасль: ОАО “Тверской полиграфический комбинат” несколько воинских частей	автотранспорт, (выезд на Старицкое шоссе), трамвайные и троллейбусные линии
17	56°50'31.2"с.ш. 35°49'45.2"в.д.				
18	56°50'29.7"с.ш. 35°49'29.9"в.д.				
19	56°50'23.6"с.ш. 35°49'47.4"в.д.				
20	56°50'23.9"с.ш. 35°50'01.9"в.д.				

Примечание: и — посадки деревьев; е — фрагменты естественных лесных фитоценозов.

Результаты и их обсуждение. С помощью АЭС-ИСП-анализа в образцах лишайников обнаружено 14 ТМ, которые представляют три класса опасности: высокоопасные (As, Cd, Pb, Zn), умеренно опасные (Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb), малоопасные (Fe, Mn, Sn, V) [25—27] (табл. 2). Спектры выявленных металлов и металлоидов у *Hypogymnia physodes* и *Xanthoria parietina* схожи. У каждого изученного вида выявлено 12 общих ТМ (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Кобальт отмечен только в образцах *Hypogymnia physodes*, олово — в образцах *Xanthoria parietina*. Сходными по составу оказались спектры ТМ у обоих видов на всех изученных модельных территориях.

Среднее содержание металлов в образцах лишайников выше фоновых значений для шести ТМ (As, Cu, Fe, Mo, Sn, Zn). Два из них высокоопасные. Фоновая концентрация не установлена для хрома, однако средняя концентрация также выше ПДК (табл. 2). В образцах *Hypogymnia physodes* средние концентрации выше нормы по трем металлам (Fe, Zn, Cr). Для образцов *Xanthoria parietina* число таких элементов семь (As, Cu, Cr, Fe, Mo, Sn, Zn). Общими являются три металла — высокоопасный цинк, умеренно опасный хром и малоопасное железо. Активное накопление цинка и железа каждым изученным видом отмечено в [12].

Сопоставление данных о концентрациях ТМ в образцах лишайников обоих видов по четырем изученным территориям позволило обнаружить значительное сходство для большинства выявленных металлов. Основные отличия связаны, прежде всего, с металлами, для которых отмечено превышение фоновых значений (ПДК). Так в Бобачевской роще, которая испытывает более высокое антропогенное воздействие, больше ТМ с валовыми концентрациями выше фоновых обнаружено в образцах *Hypogymnia physodes* (Cr, Fe, Mo, Zn) [7]. В Комсомольской роще, где на значительной площади хорошо сохранились компоненты лесной растительности, результаты иные. Больше ТМ с концентрациями выше фона обнаружено в образцах *Xanthoria parietina* (As, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn, Zn). В образцах *Hypogymnia physodes* таких металлов меньше. Наименьшее количество ТМ с валовыми концентрациями выше нормы отмечено в образцах обоих видов из Березовой и Первомайской рощ. Среди обнаруженных металлов с концентрацией выше фона в образцах *Hypogymnia physodes* чаще других встречается превышение по цинку (Комсомольская, Березовая и Первомайская рощи); в образцах *Xanthoria parietina* — по мышьяку (Комсомольская, Березовая и Первомайская рощи) и хрому (Комсомольская, Бобачевская и Березовая рощи).

Процессы поглощения некоторых металлов лишайниками могут быть специфическими и осуществляются по-разному в зависимости от особенностей химического состава их талломов. Прежде всего имеет значение наличие специфических лишайниковых веществ [29]. Например, париедин у *Xanthoria parietina* обеспечивает защиту фотобионта при избытке ионов кадмия [30]. Физодовая кислота у лишайника *Hypogymnia physodes* способствует поддержанию внутреннего гомеостаза и помогает сохранять постоянную концентрацию внутриклеточных металлов при разном уровне загрязнения среды ТМ [31]. Установлена корреляция между содержанием физодовой кислоты в талломе и изменением концентрации меди и марганца в окружающей среде. Отличаются и физиологические механизмы защитных и адаптивных реакций у разных видов лишайников. Во многих работах отмечена высокая чувствительность к металлам у *Hypogymnia physodes* [8, 13, 17].

Поглощающая способность может быть разной в экотопах с различными режимами влагообеспеченности воздуха [7]. При стабильной высокой влагообеспеченности воздуха лишайник продолжительное время находится в состоянии высокой физиологической активности, которая позволяет реализовать все возможные защитные реакции живого объекта. Они могут оказывать существенное влияние на процессы поглощения и накопления разных элементов. В условиях низкого и нестабильного содержания влаги в воздухе лишайник нередко длительное время находится в состоянии криптобиоза, при котором осуществляется только пассивное накопление экотоксикантов. Благодаря этому характер поглощения металлов лишайниками в определенной степени зависит от эколого-фитоценологических особенностей местообитаний.

В эколого-фитоценологическом отношении изученные нами территории различаются. В Бобачевской роще фрагментов естественной растительности осталось крайне мало, они существенно трансформированы в результате антропогенного воздействия [19]. Степень сомкнутости полога древостоя невысокая. Вследствие этого характерный для лесных сообществ микроклимат с высоким и стабильным уровнем влагообеспеченности воздуха практически утрачен. В Комсомольской роще в отличие от Бобачевской площадь хорошо сохранившихся компонентов лесной растительности значительная. Лесные фитоценозы имеют большой возраст, характерную структуру и состав. В связи с этим на большей части территории Комсомольской рощи уровень влагообеспеченности воздуха высокий и стабильный.

Т а б л и ц а 2. Средние концентрации ТМ в образцах *Hurogymnia physodes* и *Xanthoria parietina* из изученных памятников природы (г. Тверь)

ТМ	<i>Hurogymnia physodes</i>					<i>Xanthoria parietina</i>					Фоновые для Тверского региона [7]	ОДК, ПДК, мировые значения
	ПС					ПС						
	1—5	6—10	11—15	16—20	Средняя по городу	1—5	6—10	11—15	16—20	Средняя по городу		
Mn	266.83±0.83	90.46±0.36	477.66±2.61	109.64±1.01	236.15	112.26±0.91	114.25±0.80	167.71±1.05	168.93±1.01	140.79	1500 ^{а,б}	
Fe	925.69±2.08	1783.80±4.26	1073.59±2.36	1268.30±2.64	1262.85	3193.76±7.2	1304.68±2.96	956.68±2.41	505.12±4.57	1490.06	1500 ^б	
Zn	84.12±0.30	102.04±0.21	117.38±0.06	124.76±0.28	107.08	70.72±0.36	72.10±0.29	58.85±0.32	142.90±0.16	86.14	110 ^б	
V	1.75±0.07	3.55±0.07	1.82±0.01	2.07±0.10	2.23	6.68±0.01	3.51±0.01	2.58±0.02	1.24±0.07	3.50	100	
Pb	11.61±0.09	19.47±0.07	12.97±0.05	9.80±0.04	13.46	16.09±0.16	5.82±0.02	1.38±0.04	—	5.82	30	
Cu	23.99±0.31	29.74±0.16	14.40±0.03	12.74±0.12	20.22	36.38±0.18	11.12±0.07	8.88±0.10	5.17±0.01	15.39	30	
Ni	2.11±0.01	2.51±0.01	1.89±0.01	1.52±0.01	2.01	2.74±0.01	0.45±0.01	0.06±0.00	0.09±0.01	0.84	5	
As	2.40±0.01	1.95±0.01	1.60±0.02	1.58±0.01	1.88	6.72±0.05	2.36±0.01	5.19±0.01	5.39±0.03	4.92	5	
Co	—	1.01±0.04	0.23±0.04	—	0.31	—	—	—	—	—	1.5	
Cd	0.61±0.02	0.82±0.02	0.96±0.02	0.66±0.01	0.76	0.31±0.01	0.57±0.00	0.84±0.01	0.25±0.01	0.50	2	
Sn	—	—	—	—	—	24.67±0.21	6.67±0.1	3.52±0.02	0.29±0.01	8.79	10	
Mo	—	0.62±0.04	—	0.41±0.02	0.26	0.55±0.01	0.20±0.00	0.14±0.00	0.12±0.01	0.25	0.5	
Sb	—	1.24±0.01	0.96±0.01	—	0.55	1.85±0.01	—	—	—	0.46	н.д.	
Cr	1.33±0.01	6.53±0.06	0.27±0.01	1.44±0.02	2.39	30.96±0.12	7.64±0.08	4.09±0.03	2.28±0.02	11.24	н.д.	

Примечание: н.д. — нет данных; ^а ПДК металлов для почвы, мг/кг [25], ^б ОДК металлов для почвы [26], ^в мировые значения [24], «—» — элемент не выявлен.

В Комсомольской роще лишайники находились в условиях, при которых уровень физиологической активности более стабильный. Благодаря этому процессы поглощения металлов сопряжены с защитными реакциями, поэтому в более сохранившихся компонентах лесных экотопов концентрации ТМ в образцах *Hypogymnia physodes* меньше, чем на других территориях. В отличие от *Hypogymnia physodes*, у *Xanthoria parietina* более высокие концентрации ТМ обнаружены в менее нарушенных лесных сообществах (в Комсомольской роще). По-видимому, такие результаты обусловлены спецификой химического состава и различиями физиологических механизмов защитных реакций у сравниваемых видов. Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения специальных физиолого-биохимических исследований.

С помощью АЭС-ИСП-анализа в пробах почв на изученных ПП обнаружено 13 ТМ (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sb, V, Zn) (табл. 3). Среднее содержание выявленных элементов в почвенных пробах характеризуется крайней неоднородностью. Средние концентрации трех металлов и металлоидов выше значений ПДК (ОДК). Среди них ТМ первого (As), второго (Cr) и третьего (Fe) классов опасности. Данные элементы по уровню средних концентраций образуют ряд Fe>As>Cr. Уровень среднего содержания по двум ТМ (Fe, As) выше нормы в пробах из всех изученных ПП в городе.

Т а б л и ц а 3. Средние концентрации (мг/кг) ТМ в почвенных пробах из изученных памятников природы

ТМ	ПС				Средняя по городу	ПДК	ОДК
	1—5	6—10	11—15	16—20			
Mn	58.14±0.35	158.30±1.2	191.14±1.76	51.28±0.16	114.72	1500.00	н.д.
Fe	2766.00±7.89	5106.42±11.26	3566.14±8.11	2374.00±5.24	3453.14	1000.00	н.д.
Zn	11.70±0.06	9.76±0.02	—	—	5.37	100.00	110.00
V	3.40±0.01	28.60±0.21	24.06±0.18	0.27±0.01	14.08	150.00	н.д.
Pb	3.19±0.02	14.02±0.16	—	—	4.31	32.00	65.00
Cu	12.08±0.06	10.26±1.1	7.20±0.06	14.22±0.09	10.94	55.00	66.00
Ni	6.21±0.03	2.42±0.01	1.82±0.02	1.08±0.01	2.88	85.00	40.00
As	13.04±0.07	13.71±0.04	9.16±0.11	8.50±0.08	11.10	2.00	5.00
Co	—	—	—	—	—	5.00	н.д.
Cd	0.22±0.01	0.04±0.00	—	—	0.08	2.00	1.00
Sn	0.34±0.01	0.18±0.01	0.20±0.01	0.48±0.01	0.30	4.50	н.д.
Mo	0.31±0.01	0.20±0.01	0.12±0.01	0.22±0.01	0.21	2.00	н.д.
Sb	3.89±0.04	0.22±0.01	—	0.52±0.02	1.16	4.50	н.д.
Cr	16.76±0.08	11.86±0.12	6.36±0.07	4.12±0.01	9.78	6.00	н.д.

Пр и м е ч а н и е: н.д. — нет данных; “—” — элемент не обнаружен.

Сравнение металлов, обнаруженных в почвенных пробах и образцах изученных видов лишайников, позволило выявить 12 общих ТМ (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Различия касаются двух металлов — кобальта и олова. В образцах *Hypogymnia physodes* присутствует кобальт, который отсутствует в почвенных пробах, а олово, встречающееся повсеместно в почве, вообще не выявлено в талломах этого вида лишайника. В образцах *Xanthoria parietina*, как и в почвенных пробах, кобальт отсутствует. Однако олово обнаружено и в талломах этого вида, и в почвенных пробах. Различия в содержании кобальта в почвенных пробах и образцах *Hypogymnia physodes* могут быть обусловлены вероятностью присутствия этого металла в очень низких концентрациях в воздухе, а также высокой способностью данного вида накапливать этот элемент. По отношению к олову *Hypogymnia physodes* оказалась резистентной.

Интересные результаты получены при сопоставлении данных о содержании металлов, средние концентрации которых превышают норму, в почвенных пробах и образцах обоих видов лишайников. Для железа и хрома несоответствие нормативным характеристикам наблюдается во всех пробах и образцах. Среднее содержание мышьяка повсеместно выше ПДК в почвенных пробах. Однако превышение нормативных показателей отмечено только в образцах *Xanthoria parietina*.

Различные металлы живыми объектами и компонентами среды поглощаются по-разному. С учетом ИС можно выделить разные типы соотношения уровней накопления ТМ в лишайниках и почве. Более детально рассмотрены следующие: накопление металла только в одном из объектов (в талломах лишайников либо в почве) (ИС = 0); более активная аккумуляция элемента в почве (концентрация металла в талломах лишайников ниже его содержания в почве) ($0 < \text{ИС} < 1$); более активное накопление элемента в лишайнике (концентрация металла в образцах лишайников выше его содержания в почве) ($\text{ИС} > 1$) (табл. 4). Процессы аккумуляции некоторых ТМ могут происходить по-разному в зависимости от вида лишайника и места сбора образцов. У них могут быть представлены как второй, так и третий тип соотношения уровней накопления элемента в талломах и почве.

Т а б л и ц а 4. Индексы соотношения уровней накопления ТМ в талломах лишайников и почве в ПС 1–20

ТМ	<i>Hypogymnia physodes</i>				<i>Xanthoria parietina</i>			
	1–5	6–10	11–15	16–20	1–5	6–10	11–15	16–20
Mn	4.59	0.57	2.50	2.14	1.93	0.72	0.88	3.29
Fe	0.33	0.35	0.30	0.53	1.15	0.26	0.27	0.21
Zn	7.19	10.46	0.00	0.00	6.04	7.39	0.00	0.00
V	0.52	0.12	0.08	7.61	1.96	0.12	0.11	4.56
Pb	3.63	1.39	0.00	0.00	5.03	0.42	0.00	0.00
Cu	1.99	2.90	2.00	0.90	3.01	1.08	1.23	0.36
Ni	0.34	1.04	1.04	1.41	0.44	0.19	0.04	0.09
As	0.18	0.14	0.17	0.19	0.52	0.17	0.57	0.63
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	2.79	20.45	0.00	0.00	1.40	14.20	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	72.56	37.07	17.60	0.60
Mo	0.00	3.08	0.00	1.86	1.83	0.98	1.13	0.55
Sb	0.00	5.63	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00
Cr	0.08	0.55	0.04	0.35	1.85	0.64	0.64	0.55

Первый тип (ИС = 0) отмечен для кобальта и олова. На исследуемых модельных территориях кобальт не обнаружен ни в одной почвенной пробе. Однако он выявлен в образцах *Hypogymnia physodes*. Олово присутствует в почвенных пробах всех изученных ПП, но не накапливается лишайником *Hypogymnia physodes*. Однако устойчивый к загрязнению вид *Xanthoria parietina* активно поглощает этот металл (ИС варьирует в очень широких пределах от 0.60 до 72.56).

Второй тип ($0 < \text{ИС} < 1$) характерен прежде всего для Fe, As и Cr. Концентрация этих ТМ в почвенных пробах высокая и стабильно превышает ПДК повсеместно. Однако содержание этих металлов в образцах лишайников обоих видов в изученных ПП существенно ниже.

Третий тип (ИС > 1) обнаружен более чем для половины выявленных металлов (Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Mo). Их содержание в лишайниках выше, чем в почве. Из них регулярно в образцах каждого вида лишайника встречаются Mn, Cu и Ni.

Анализ значений ИС подтверждает существенные различия в уровнях накопления металлов разными видами в зависимости от специфики экотопов и степени их антропогенной трансформации (рис. 1). Для каждой территории ПП построены экологические ряды накопления ТМ, которые позволяют уточнить специфику накопления металлов лишайниками и возможные источники загрязнения.

Экологические ряды накопления ТМ (по ИС) для образцов лишайников из Комсомольской рощи с хорошо сохранившимися фрагментами лесной растительности:

	ИС > 1	1 > ИС > 0
<i>Hypogymnia physodes</i>	Zn > Mn > Pb > Cd > Cu >	V > Ni > Fe > As > Cr
<i>Xanthoria parietina</i>	Sn > Zn > Pb > Cu > V > Mn > Cr > Mo > Cd > Fe	As > Sb > Ni

Лишайники обоих видов активнее всего накапливают Zn, Mn, Pb, Cd, Cu. Выявлена разница в количестве металлов, содержание которых выше в лишайниках, чем в почве (рис. 1). Для *Xanthoria parietina* таких металлов вдвое больше, чем для *Hypogymnia physodes*. У сравниваемых видов обнаружены различия и по уровню содержания металлов. Наиболее высокий он по большинству элемен-

тов (Cr, V, Fe, As, Cu, Pb, Ni) у *Xanthoria parietina*. Разница в содержании некоторых металлов варьирует от 1.3 (по никелю) до 23.1 раза (по хрому). Содержание только трех металлов (Mn, Cd, Zn) оказалось у *Xanthoria parietina* ниже в 1.2—2.4 раза, чем у *Hypogymnia physodes*. Следует отметить экстремально высокий уровень накопления олова в лишайнике *Xanthoria parietina* (ИС = 72.56).

Экологические ряды накопления ТМ для образцов лишайников с антропогенно трансформированной территории Бобачевской рощи:

	ИС > 1	1 > ИС > 0
<i>Hypogymnia physodes</i>	Cd > Zn > Sb > Mo > Cu > Pb > Ni >	Mn > Cr > Fe > As > V
<i>Xanthoria parietina</i>	Sn > Cd > Zn > Cu >	Mo > Mn > Cr > Pb > Fe > Ni > As > V

Кадмий, цинк и медь активно накапливают лишайники обоих видов. Для *Xanthoria parietina* как в Комсомольской, так и в Бобачевской роще отмечен высокий уровень содержания Sn (ИС = 37.07). Однако на этой территории выявлено наибольшее количество металлов, для которых характерен третий тип соотношения уровней накопления (ИС > 1). Они обнаружены в образцах *Hypogymnia physodes*. Сравнение ИС металлов у изученных видов показывает, что уровень содержания большинства металлов (Cd, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Zn) в образцах *Hypogymnia physodes* выше в 1.4—5.5 раз, чем в *Xanthoria parietina*. ИС по трем металлам (Mn, As, Cr) у *Xanthoria parietina* выше, чем у *Hypogymnia physodes*.

Экологические ряды накопления ТМ для образцов лишайников из Березовой рощи:

	ИС > 1	1 > ИС > 0
<i>Hypogymnia physodes</i>	Mn > Cu > Ni >	Fe > As > V > Cr
<i>Xanthoria parietina</i>	Sn > Cu > Mo >	Mn > Cr > As > Fe > V > Ni

Общее количество металлов, для которых выявлен третий тип соотношения уровней накопления (ИС > 1), одинаковое для обоих видов. У обоих видов обнаружено активное накопление меди. Для *Xanthoria parietina* отмечен также высокий уровень накопления олова (ИС = 17.60).

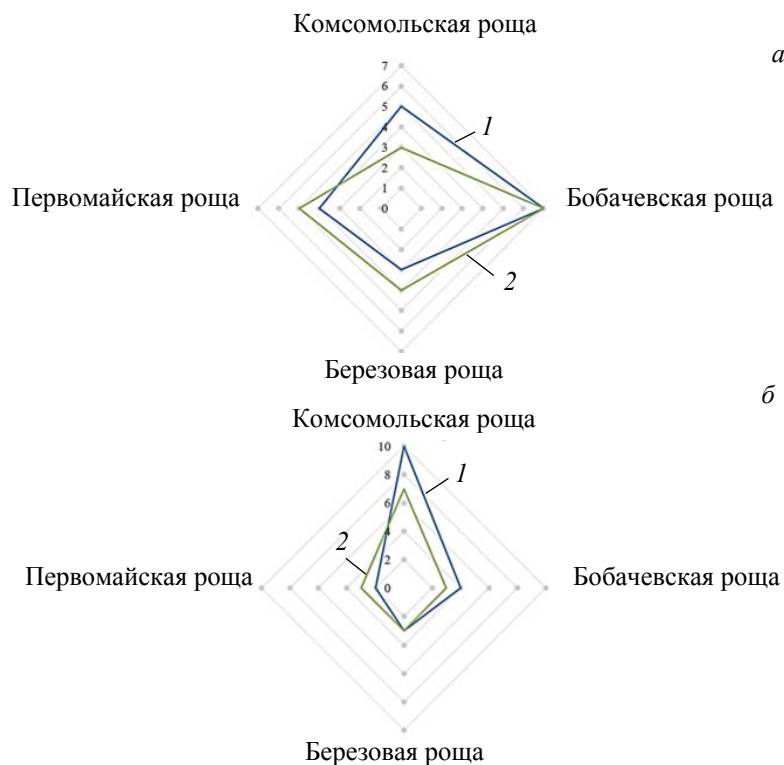


Рис. 1. Общая характеристика выявленных металлов у лишайников в изученных ПП г. Твери: *Hypogymnia physodes* (а), *Xanthoria parietina* (б); количество ТМ с ИС > 1 (1); количество ТМ, уровень содержания которых больше, чем у другого вида (2)

Уровни содержания для половины выявленных металлов (Cu, Fe, Mn, Ni) в образцах *Hypogymnia physodes* выше, чем в *Xanthoria parietina*. Существенные различия ИС у исследуемых видов обнаружены по никелю. Уровень его содержания в *Hypogymnia physodes* на данной территории выше в 26 раз по сравнению с *Xanthoria parietina*.

В талломах *Xanthoria parietina* выше уровни содержания хрома, мышьяка и ванадия. Как и в Комсомольской роще, в Первомайской в образцах *Xanthoria parietina* отмечено высокое содержание хрома (превышение по сравнению с *Hypogymnia physodes* в 16 раз).

Экологические ряды накопления ТМ для образцов лишайников из Первомайской рощи:

	ИС>1	1>ИС>0
<i>Hypogymnia physodes</i>	V>Mn>Mo>Ni>	Cu>Fe>Cr>As
<i>Xanthoria parietina</i>	V>Mn>	As>Sn>Cr>Mo>Fe>Ni

Лишайники обоих видов активно накапливают ванадий и марганец (ИС > 1), в меньшей степени As, Fe, Cr (0 < ИС < 1). Уровень содержания пяти выявленных металлов (Ni, Mo, Fe, Cu, V) в образцах *Hypogymnia physodes* выше, чем в *Xanthoria parietina*. По сравнению с другими металлами концентрация никеля в *Hypogymnia physodes* существенно (в 15.67 раза) больше. В образцах *Xanthoria parietina* содержание трех элементов (As, Cr, Mn) выше, чем в *Hypogymnia physodes*.

Таким образом, с помощью АЭС-ИСП-анализа в образцах *Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina* и в почвенных пробах выявлены сходные элементы. Общими для почвы и лишайников являются 12 ТМ (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Различия связаны с двумя металлами — кобальтом и оловом. Кобальт не выявлен в почве, но встречается в талломе *Hypogymnia physodes*. Олово повсеместно представлено в почве, но не обнаружено в лишайнике. Среднее содержание металлов и металлоидов в образцах лишайников выше нормативных показателей (фоновые значения, ПДК) по семи ТМ (As, Cu, Cr, Fe, Mo, Sn, Zn), в почвенных пробах — по трем элементам (As, Cr, Fe). Металлами, средние концентрации которых в почве и в каждом виде лишайника выше нормы, являются железо и хром.

Анализ ИС уровней накопления металлов в лишайнике и почве позволил выявить особенности аккумуляции элементов в талломе и окружающей среде, видовую специфичность в накоплении металлов, а также оценить индикаторные возможности изученных видов лишайников в мониторинговых исследованиях. Можно выделить три основных типа соотношения уровней накопления: накопление металла только в одном из объектов (Co, Sn); более активная аккумуляция элемента в почве (Fe, As, Cr); более активное накопление элемента в лишайнике (Mg, Cu и Ni). Есть металлы, для которых отмечены как второй, так и третий тип соотношения.

Индикаторные свойства лишайников зависят от различий в химическом составе талломов видов лишайников, степени антропогенной трансформации территории, эколого-фитоценологических особенностей местообитаний. Количество металлов, концентрация которых в талломе выше, чем в почве (ИС > 1), у толерантного к загрязнению вида *Xanthoria parietina* в естественных природных фитоценозах (в Комсомольской роще) вдвое больше по сравнению с выявленным для *Hypogymnia physodes*. Однако в антропогенно-трансформированных фитоценозах (Бобачевская роща) металлы активнее накапливаются талломами *Hypogymnia physodes* (рис. 1).

В мониторинговых исследованиях каждый из рассмотренных видов лишайников позволяет достоверно диагностировать Zn, Mn, Cu, Cd, V, Pb. Эти металлы отмечены в образцах обоих видов, взятых из одного места. Однако накопление других ТМ видоспецифично. *Xanthoria parietina* очень активно поглощает олово. Данный металл встречается в значительных количествах только в образцах этого лишайника на всех модельных территориях. Активнее всего накапливается этот металл лишайником в природных фитоценозах, где ИС наиболее высокий (72.56). *Xanthoria parietina* проявляет также более высокую поглощающую способность по сравнению с *Hypogymnia physodes* по отношению к хрому (ИС выше в 16—24 раза). В среднеустойчивом к загрязнению лишайнике *Hypogymnia physodes* в значительном количестве чаще всего накапливается никель, что согласуется с данными [8, 12]. ИС по никелю у этого вида в 5—26 раз выше, чем у *Xanthoria parietina*. Кроме того, *Hypogymnia physodes* аккумулирует кобальт даже при его крайне низких концентрациях в среде.

Заключение. С помощью атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой в образцах двух видов лишайников (*Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*) из памятников природы г. Твери обнаружены 14 тяжелых металлов и металлоидов; в почвенных пробах — 13. Общими для почвенной среды и лишайников являются 13 тяжелых металлов и металлоидов (As, Cd, Cr, Cu,

Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sb, V, Zn). Поглощение некоторых тяжелых металлов лишайниками видов и элементоспецифично. Выявлены различия в уровнях содержания металлов при анализе почвенных проб и образцов лишайников. Они свидетельствуют о том, что живые объекты и компоненты окружающей среды поглощают тяжелые металлы и металлоиды по-разному. У лишайников определенное влияние на эти процессы оказывают адаптивные и защитные реакции, обусловленные наличием специфических для видов лишайниковых веществ, а также особенности местообитаний лишайников. В качестве индикатора загрязнения металлами на антропогенно-трансформированных территориях целесообразно использовать *Hypogymnia physodes*. В природных естественных фитоценозах индикаторные свойства лучше выражены у *Xanthoria parietina*. В мониторинговых исследованиях с помощью лишайников обоих видов достоверно можно выявлять Zn, Mn, Cu, Cd, V и Pb. Лишайник *Xanthoria parietina* проявляет высокую специфичность к поглощению олова и хрома, а *Hypogymnia physodes* — никеля и кобальта.

В целом полученные результаты подтверждают эффективность мониторинга металлов и металлоидов, основанного на атомно-эмиссионном анализе с индуктивно связанной плазмой лишайников, и необходимость использования разных индикаторных видов с учетом специфики их поглощающей способности в экотопах различной степени трансформации. Сравнительный анализ индикаторных свойств лишайников других видов способствует дальнейшей детализации методических основ мониторинга, повышению его прогностической ценности. Появляется возможность комплексных мониторинговых исследований на больших неоднородных в отношении вариантов антропогенного воздействия территориях. Такой мониторинг позволит получать более точные и корректные данные о характере загрязнения экосистем тяжелыми металлами и металлоидами.

Авторы благодарят рецензента за конструктивное обсуждение результатов и ценные замечания.

- [1] T. A. Mikhailova, O. V. Shergina, O. V. Kalugina. *Natur. Sci.*, **5**, N 6 (2013) 705—709
- [2] M. A. Elbagermi, H. G. Edwards, A. I. Alajtal. *Int. J. Analyt. Chem.*, **2** (2013) 1—5
- [3] A. Montero Alvarez, J. R. Estévez Alvarez, B. H. Iglesias, A. O. Pérez, S. D. López, H. T. Wolterbeek. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.*, **270**, N 1 (2006) 63—67
- [4] B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajn, K. Baèeva. *Int. J. Environ. Res.*, **6**, N 3 (2012) 779—792
- [5] G. Sujetoviene, I. Sliumpaite. *Atm. Pol. Res.*, **4**, N 2 (2013) 222—228
- [6] Т. С. Большунова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская. *Экол. пром. России*, **11** (2014) 26—31
- [7] А. Ф. Мейсунова, А. А. Нотов. *Журн. прикл. спектр.*, **83**, № 5 (2016) 794—802 [A. F. Meysurova, A. A. Notov. *J. Appl. Spectr.*, **83**, N 5 (2016) 832—839]
- [8] A. Parzych, A. Zduńczyk, A. Astel. *J. Elementol.*, **21**, N 3 (2016) 781—795
- [9] A. Demirbas. *Energ. Sour.*, **26**, N 5 (2004) 499—506
- [10] Y. Içel, G. Çobanoğlu. *Fres. Environ. Bull.*, **18**, N 11 (2009) 2066—2071
- [11] Y. Koroleva, V. Revunkov. *Atmosphere*, **8**, N 7 (2017) art. 119
- [12] A. Parzych, A. Astel, A. Zduńczyk, T. Surowiec. *J. Environ. Sci. Health, Pt A, Toxic/Hazardous Substanc. Environ. Engin.*, **51**, N 4 (2016) 297—308
- [13] I. E. Bruteig. *Environ. Monitor. Asses.*, **6**, N 1 (1993) 27—47
- [14] G. Brunialti, L. Frati. *Sci. Total Environ.*, **387**, N 1-3 (2007) 289—300
- [15] Л. Г. Бязров, Л. А. Пельгунова. *Бюл. Моск. об-ва испытателей природы, отд. биол.*, **120**, № 2 (2015) 49—57
- [16] Нгует Ле Тхи Бич, С. Е. Журавлева, П. В. Бондаренко, Э. М. Трухан. *Аналитика*, **4**, № 35 (2017) 58—62
- [17] Т. А. Трифонова, А. С. Салмин. *Юг России: экология, развитие*, **14**, № 2 (2019) 150—163
- [18] A. Dzubaj, M. Vačkor, J. Tomko, E. Peli, Z. Tuba. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **70** (2008) 319—326
- [19] А. Ф. Мейсунова, А. А. Нотов. *Журн. прикл. спектр.*, **82**, № 6 (2015) 928—935 [A. F. Meysurova, A. A. Notov. *J. Appl. Spectr.*, **82** (2015) 1005—1012]
- [20] L. Folkson. *Water, Air, and Soil Pollution*, **11** (1979) 253—260
- [21] ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения, Москва, Стандартинформ (2008)
- [22] ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа, Москва, Стандартинформ (2008)

-
- [23] ПНДФ 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, Москва, Государственный комитет РФ по охране окружающей среды (2005)
- [24] **Д. В. Московченко, Э. И. Валеева.** Вестн. экологии, лесоведения и ландшафтоведения, **11** (2011) 162—172
- [25] ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве (2006)
- [26] ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве (2009)
- [27] **Ю. Н. Водяницкий.** Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах, Москва, Почв. ин-т им. В. В. Докучаева (2009)
- [28] **Л. Н. Анищенко, В. Н. Шапурко, Е. А. Сафранкова.** *Фундамент. исслед.*, **9** (2014) 1527—1531
- [29] **В. Pawlik-Skowronska, M. Backor.** *Environ. Experim. Botan.*, **72**, N 1 (2011) 64—70
- [30] **R. Kalinowska, M. Backor, V. Pawlik-Skowronska.** *Ecolog. Indicat.*, **58** (2015) 132—138
- [31] **M. Hauck, J. Voening, M. Jacob, S. Dittrich, I. Feussner, C. Leuschner.** *Environ. Experim. Botan.*, **85** (2013) 58—63