

УДК 504.06(470.342)(082)

Накопление и распределение меди (Cu^+) в организме пчел и продуктах пчеловодства в различных районах Республики Татарстан

Сычев К. В.¹, Низамов Р. Н.², Гайнуллин Р. Р.², Колочкова Е. В.³

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Республика Татарстан, Россия
kvs14@yandex.ru

² Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
Казань, Республика Татарстан, Россия
gairuslan10@mail.ru

³ Казанский государственный медицинский университет
Казань, Республика Татарстан, Россия
g27a@mail.ru

Настоящие исследования посвящены анализу характера распределения и степени кумуляции поллюанта (меди (Cu^+) в почвенно-растительном биогеоценозе (почва, пыльца), продуктах пчеловодства (перга, мед) и организме пчел, отобранных на территории Альметьевского, Бугульминского, Азнакаевского, Лениногорского, Новошешминского, Черемшанского, Чистопольского и Заинского муниципальных районов Республики Татарстан. В связи с неравномерностью распределения нефтяных месторождений и сопутствующих промышленных центров (преимущественно юго-восточная часть Республики), вышеперечисленные районы имеют различный уровень антропогенно-техногенного воздействия. Результаты проведенного мониторинга с использованием живых биоиндикаторов – пчел и пчелопродуктов (апимониторинга) в районах интенсивного техногенеза (добыча нефти, переработка нефтепродуктов, производство нефтехимических продуктов и попутного сырья) Республики Татарстан показали существенные различия в уровнях контаминации, характера распределения поллюанта (меди Cu^+) в вырабатываемых пчелами продуктах (перга, мед) и организме пчел. Установлено, что распределение поллюанта (меди Cu^+) между исследуемыми районами имеет весьма неравномерный характер. Также, используя данные о концентрации поллюанта (меди Cu^+) в исследуемых образцах (почва, пыльца, перга, мед, организмы пчел), рассчитывали коэффициент накопления (Кн) в звеньях донора и звеньях акцептора. По содержанию поллюанта (меди Cu^+) в звеньях биологической цепи «почва – пыльца», «пыльца – пчела», «пчела – мед» и «пчела – перга» районы Республики сгруппировали, согласно коэффициенту накопления в следующие группы: слабое накопление, отсутствие аккумуляции, слабая дискриминация.

Ключевые слова: *Apis mellifera*, тяжелые металлы, апимониторинг, звенья биологической цепи, коэффициент накопления, медь.

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное-техногенное воздействие и загрязнение на различных (глобальном и региональном) уровнях сильно изменило экологическое состояние окружающей среды. Данные изменения диктуют необходимость поиска наиболее удобных и дешевых методов комплексного контроля. Один из динамично развивающихся методов – использование биоиндикаторов состояние окружающей среды, который был внедрен в конце прошлого века. Частный пример биоиндикационных исследований является апимониторинг – мониторинг с помощью пчел. Он достаточно экономичный, но вместе с тем обеспечивает охват больших территорий. Экологическая значимость медоносных пчел (*Apis mellifera* L.) определяется их присутствием в самых разнообразных типах биогеоценозов (Билалов и др., 2010; Sychev et al., 2022).

Одними из основных и опасных химических загрязнителей почв крупных населенных пунктов являются тяжелые металлы. Проникая в почву, они начинают накапливаться и перемещаться по звеньям пищевых цепей, а также напрямую воздействовать на человека (Сычев, Низамов, 2022).

Медь – минерал из класса самородных элементов, принимает активное участие в кроветворении, в большом количестве всевозможных обменных процессов, составляя часть ингредиентов многих ферментов.

Соединения меди широко используются в химической промышленности. Некоторые соединения меди применяются в пиротехнике и в керамической промышленности. Ряд неорганических соединений меди используется в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов. Для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур также применяются соединения меди в сочетании с соединениями мышьяка.

Медь обладает способностью накапливаться в организме человека, в растениях, грибах. Медь считается одним из самых опасных тяжелых металлов, так же как ртуть мышьяк и кадмий (Bilalov et al., 2015)

С учетом разноречивости литературных данных о значительных колебаниях в концентрации меди в апипродуктах в зависимости от района, геохимических, промышленных, климатических и агрохимических особенностей, нами проведены настоящие исследования, целью которых являлось изучение накопления и распределения меди (Cu⁺) в почве, организме пчёл и апипродуктах, собранных в различных районах Республики Татарстан.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве материала для исследования использовали 195 образцов почвы, 288 проб меда (85), пыльцы (69), перги (71) и пчел (63), отобранных на территории 8 районов Республики Татарстан и относящихся к районам с наиболее высокой техногенной нагрузкой, в пасечных зонах 8 районов (Альметьевского, Азнакаевского, Бугульминского, Заинского, Лениногорского, Новошешминского, Черемшанского, Чистопольского районов РТ). Забор проб на содержание тяжелых металлов в пыльце (обножке) производились на 21 пасеке в течение 5 лет 3-хкратно (май, июль – август).

На первом этапе проводили пробоподготовку. Для этого отбор проб почвы осуществляли в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенных в МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы пасечных мест» и в ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТСЭВ 3847-82) «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». Навески каждой пробы почвы готовили по 0,5 г, которая помещалась в тефлоновый стаканчик, добавлялось 10 мл концентрированной азотной кислоты. Готовую реакционную смесь помещали в микроволновую печь-минерализатор MARS 5. На следующем этапе осуществляли разложение проб в минерализаторе. Герметично закрытые стаканчики с реакционной смесью помещали в микроволновую печь-минерализатор MARS 5. Разложение проб в печи происходило при температуре 165 °С, мощности 400 Вт, давлении 35000 кПа (350 бар) в течение 2 мин. По завершении программы разложения и охлаждения, полученный раствор фильтровали через фильтр «Синяя лента», в мерную колбу на 100 см³. Затем дистиллированной водой доводили раствор до метки. Коэффициент разбавления образцов проб почвы составлял 5. Параллельно готовили контрольный раствор с использованием тех же реактивов, что и для подготовки анализируемой пробы.

На втором этапе работы определяли содержание меди в исследуемых пробах методом масс-спектрометрии с использованием индуктивно связанной плазмы (ICP-MS). Для этого два анализируемых (параллельно определяемых) и контрольный (холостой) раствор помещали в загрузочное устройство прибора и измеряли 3 раза выходной сигнал. Затем проводили обработку результатов с использованием методов вариационной статистики.

Сбор цветочной пыльцы в исследуемых районах осуществляли с помощью навесного пылеуловителя. При сборе пыльцы учитывали критерии ГОСТ 28887-90 «Пыльца цветочная (обножка)» и СанПиН 2.3.2. 1078 -01. Для пробоподготовки готовили навески цветочной пыльцы по 0,5 г. Каждую навеску помещали во фторопластовые цилиндры (PTFE, VitonTM, TeflonTM, PFA), добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты. Готовую

реакционную смесь помещали в микроволновую печь-минерализатор MARS 5. На следующем этапе осуществляли разложение проб в минерализаторе, помещая герметично закрытые стаканчики с реакционной смесью в микроволновую печь-минерализатор MARS 5. Разложение проб в печи происходило при температуре 165 °С, мощности 400 Вт, давлении 35000 кПа (350 бар) в течение 2 мин. По завершении программы разложения и охлаждения, полученный раствор фильтровали через фильтр «Синяя лента», в мерную колбу на 100 см³. Затем дистиллированной водой доводили раствор до метки. Коэффициент разбавления образцов проб пыльцы составлял 25 (K=25). Дальнейшие исследования по определению тяжелых металлов в пробах пыльцы проводили также, как в пробах почвы.

Для исследования содержания меди в пчелах, навески трупов пчел по 0,5 г, помещали во фторопластовые цилиндры (PTFE, VitonTM, TeflonTM, PFA), добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты. Готовую реакционную смесь помещали в микроволновую печь-минерализатор MARS 5. Дальнейшие исследования по разложению проб, определению концентраций меди и обработке полученных результатов проводили также, как в пробах почвы и пыльцы. По аналогичной методике проводили определение меди в перге и меде. Используя данные о концентрации меди в испытуемых пробах, рассчитывали коэффициент накопления (К_н) из почвы в организм пчел и продукты пчеловодства по формуле:

$$K_n = C_1/C,$$

где C₁ и C концентрации тяжелого металла в звене-акцепторе и звене-доноре соответственно (Galiullina et al., 2017).

Полученные данные обрабатывали методом вариационной статистики с использованием критерия Стьюдента

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты накопления и распределения меди в почве, организме пчел и апипродуктах представлены в таблице 1.

Таблица 1

Накопление и распределение меди в почве, организме пчел и апипродуктах, собранных в различных районах Республики Татарстан (мг/кг)

Район	Концентрация меди (мг/кг)				
	Почва	Мед	перга	пыльца	подмор пчел
Альметьевский	13,1	1,46	9,4	15,67	24,39
Бугульминский	8,59	1,32	6,3	7,99	12,31
Азнакаевский	9,78	1,39	5,9	6,93	4,41
Лениногорский	8,01	1,29	5,3	6,58	5,07
Новошешминский	3,6	1,13	6,03	5,83	5,09
Черемшанский	4,70	0,45	2,13	2,33	7,41
Чистопольский	9,97	1,03	1,01	0,97	2,39
Заинский	6,01	0,83	5,8	7,69	8,91

Из представленных в таблице 1 материалов видно, что изученные объекты (почва, пыльца растений, пчелы, мед и перга) контаминированы медью весьма неравномерно. Наиболее контаминированная медью почва была получена из Альметьевского района республики, наименее загрязненный почвенный слой относится к Новошешминскому району. По меду наиболее загрязненный – Альметьевский район, наименее – Черемшанский район. По перге,

пыльце и подмору пчел максимальная концентрация меди зафиксирована также в Альметьевском районе, минимальная в Чистопольском районе. Результаты неравномерного распределения в целом повторяют картину наших предыдущих исследований относительно железа (Fe⁺), кадмия (Cd⁺) и радионуклидов St⁹⁰ и Cs¹³⁷.

Накопление меди в звеньях биологической цепи. Результаты расчёта Кн меди в звене биологической цепи (ЗБЦ) почва-пыльца, пыльца-пчела, пчела-мед, пчела-перга (табл. 2) дают возможность отнести районы по степени аккумуляции в апипродуктах к одной из групп согласно принятой методики (Golovanova et al., 2016). Слабое накопление (Кн=1–10), отсутствие аккумуляции (Кн=0,1–1,0), слабая дискриминация (Кн=0,01–0,1), сильная дискриминация (Кн<0,01) и полное отсутствие аккумуляции (Кн=0).

Таблица 2

Коэффициенты накопления меди из почвы в апипродукты и организм пчел, обитающих в разных районах Республики Татарстан

Район	Звено биологической цепи			
	Почва-пыльца	Пыльца-пчела	Пчела-мед	Пчела-перга
Альметьевский	1,20	1,56	0,06	0,39
Бугульминский	0,93	1,54	0,11	0,51
Азнакаевский	0,71	0,64	0,32	1,34
Лениногорский	0,82	0,77	0,25	1,05
Новошешминский	1,62	0,87	0,22	1,18
Черемшанский	0,50	3,18	0,06	0,29
Чистопольский	0,10	2,46	0,43	0,42
Заинский	1,28	1,16	0,09	0,65

Слабое накопление показали Альметьевский (ЗБЦ почва-пыльца, пыльца-пчела), Бугульминский (ЗБЦ пыльца-пчела), Азнакаевский (ЗБЦ пчела-перга) Лениногорский (ЗБЦ пчела-перга), Новошешминский (ЗБЦ почва-пыльца, пчела-перга), Черемшанский (ЗБЦ пыльца-пчела), Чистопольский (ЗБЦ пыльца-пчела), Заинский (ЗБЦ почва-пыльца, пыльца-пчела). Слабая дискриминация в ЗБЦ пчела-мед обнаружена в Альметьевском, Черемшанском и Заинском районах. В остальных ЗБЦ все районы показали отсутствие аккумуляции. Обнаружение различия степени аккумуляции меди в изученных апипродуктах объясняется комплексом факторов, способствующих усилению или дискриминации накопления тяжелого металла в том или ином объекте, физико-химических свойств тяжелых металлов, агрохимической характеристики почвы, биологической особенностью акцептора.

ВЫВОДЫ

Результаты апи мониторинга в районах с высоким антропо-техногенезом в Республике Татарстан показали существенную разницу в характере распределения меди и по уровням контаминации организмах пчёл и апипродуктах. Результаты проведенных исследований послужили основой для следующих выводов:

1. Распределение меди в организме пчёл и апипродуктах носила неравномерный характер. Наиболее высокая концентрация наблюдается в районах с высоким антропо-техногенезом.

2. Результаты проведенных расчетов по определению величины антропогенной нагрузки на исследованные апипродукты в звеньях биологической цепи «почва – пыльца», «пыльца – пчела», «пчела – мед» и «пчела – перга» позволили сгруппировать их по степени аккумуляции кадмия на 3 группы: слабое накопление (Кн=1–10), отсутствие аккумуляции (Кн=0,1–1,0), слабая дискриминация (Кн=0,01–0,1).

Список литературы

Билалов Ф. С., Скребнева Л. А., Латыпова В. З., Мукминов М. Н. Апимониторинг в системе контроля загрязнения окружающей среды. – Казань: Изд. КГУ, 2010 – 264 с.

Сычев К. В., Низамов Р. Н., Фазульянова А. Р., Мукминов М. Н. Накопление и распределение железа в организме пчел и продуктах пчеловодства в различных районах Республики Татарстан // Экология родного края: Проблемы и пути их решения: XVII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием 26–27 апреля 2022 г.– Книга 1. – Киров, 2022. – С. 310–312.

Bilalov F., Skrebneva L., Nikitin O., Shuralev E., Mukminov M. Seasonal variation in heavy-metal accumulation in honey bees as an indicator of environmental pollution // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – 6 (4). – С. 215–221.

Galiullina A. V. Nizamov R. N. Vagin K. N. Sychev K. V., Vakilova D. G., Mukminov M. N. Accumulation and redistribution of radionuclides in honey bees and apiary products in the Republic of Tatarstan, Russia // Astra Salvensis. – 2017. – Suppl. 2/2017. – P. 581–590.

Golovanova A. M., Nizamov R. N., Sychev K. V., Vagin K. N., Mukminov M. N. A composite therapeutic preparation for radioisotope elimination: theoretical presuppositions // International Journal of Pharmacy & Technology. – 2016. – Vol. 8 (4). – P. 24558–24564.

Sychev K. V. Nizamov R. N. Accumulation and redistribution of cadmium in honeybees and apiary products in different areas of the Tatarstan Republic // Journal of Agriculture and Environment. – 2 (22). – 2022. – P. 1–4.

Sychev K. V., Nizamov R. N., Gainullin R.R., Kolochkova E.V. Accumulation and redistribution of copper in honeybees and apiary products in different areas of the Tatarstan Republic // Ekosistemy. 2023. Iss. 34. P. 183–187.

The present research is devoted to the analysis of the nature of the distribution and the degree of accumulation of the pollutant (copper (Cu⁺) in the soil-plant biogeocenosis (soil, pollen), bee products (perga, honey) and the organism of bees selected on the territory of Almetyevsk, Bugulminsky, Aznakaevsky, Leninogorsk, Novosheshminsky, Cheremshansky, Chistopolsky and Zainsky municipal districts of the Republic of Tatarstan. Due to the uneven distribution of oil fields and associated industrial centers (mainly the south-eastern part of the Republic), the above-mentioned areas have different levels of anthropogenic and technogenic impact. The results of the monitoring conducted using live bioindicators – bees and bee products (apimonitoring) in areas of intensive technogenesis (oil extraction, processing of petroleum products, production of petrochemical products and associated raw materials) of the Republic of Tatarstan showed significant differences in the levels of contamination, the nature of the distribution of pollutants (Cu⁺ copper) in bee products (perga, honey) and the body bees. It was found that the distribution of the pollutant (Cu⁺ copper) between the studied areas has a very uneven character. Also, using data on the concentration of a pollutant (Cu⁺ copper) in the studied samples (soil, pollen, parchment, honey, bee organisms), the accumulation coefficient (Kn) in the donor and acceptor links was calculated. According to the content of the pollutant (Cu⁺ copper) in the links of the biological chain "soil – pollen", "pollen – bee", "bee – honey" and "bee – perga", the districts of the Republic were grouped, according to the accumulation coefficient, into the following groups: weak accumulation, lack of accumulation, weak discrimination.

Key words: *Apis mellifera* L., heavy metals, apimonitoring, links of the biological chain, accumulation coefficient, copper.

Поступила в редакцию 03.12.22

Принята к печати 15.01.23