

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

на правах рукописи

Скребнева

СКРЕБНЕВА ЛЮДМИЛА АНАТОЛЬЕВНА

**Оценка закономерностей накопления тяжелых металлов в медоносных
пчелах и продуктах пчеловодства для разработки биоиндикационных
критериев загрязнения атмосферного воздуха**

Специальность 03.02.08 - экология (биология)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата биологических наук

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук
Билалов Фарид Сабирович

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент академии наук РТ
Латыпова Венера Зиннатовна

Казань - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НАКОПЛЕНИЯ В БЕСПОЗВОНОЧНЫХ ОРГАНИЗМАХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	11
1.1 Экологическая значимость медоносных пчел вида <i>Apis mellifera L.</i>	11
1.2 Аккумуляционная биоиндикация с использованием животных организмов.....	15
1.3 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в организме медоносных пчел.....	20
1.4 Соответствие медоносных пчел биоиндикационным критериям.....	25
1.5 Современное состояние исследований в области контроля загрязнения окружающей среды с использованием показателей накопления тяжелых металлов в организме медоносных пчел.....	31
1.6 Использование показателей накопления тяжелых металлов в продуктах пчеловодства для оценки уровня загрязнения экосистем.....	39
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1 Характеристика района исследования.....	52
2.2 Материалы и методы исследования.....	58
2.2.1 Отбор образцов.....	58
2.2.2 Обоснование алгоритма проведения полевых исследований в ходе апимониторинга.....	59
2.2.3 Методика исследования.....	61
2.3 Обработка результатов.....	63
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	65
3.1 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в организме внутриульевого пчел различных сезонных генераций.....	65

3.2 Содержание тяжелых металлов в смешанной выборке пчел (внутриульевых и фуражирующих)	90
3.3 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в пчелах различных функционально-возрастных групп летней генерации.....	99
3.4 Микроэлементный баланс в организме пчел, обитающих в условиях различной антропогенной нагрузки	108
3.5 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в продуктах пчеловодства (меде и перге) в районах с различной антропогенной нагрузкой.....	115
3.5.1 Содержание тяжелых металлов в меде.....	115
3.5.2 Содержание тяжелых металлов в перге.....	121
3.5.3 Сравнительная характеристика образцов меда и перги из районов с различной антропогенной нагрузкой.....	126
3.6. Разработка и апробация биоиндикационного показателя загрязнения атмосферного воздуха в системе апимониторинга	133
ВЫВОДЫ.....	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	143
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	159
Приложение 1 Карта распределения суммарных выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников в атмосферный воздух.....	159
Республики Татарстан по муниципальным районам	
Приложение 2 Содержание тяжелых металлов в образцах внутриульевых пчел, отобранных на территории РТ и прилегающих областей ПФО.....	160-161
Приложение 3 Содержание тяжелых металлов в смешанных образцах пчел, отобранных на территории РТ.....	162-164
Приложение 4 Содержание тяжелых металлов в образцах внутриульевых и фуражирующих пчел, отобранных на пасеке п. Рудник Верхнеуслонского района РТ.....	165-166
Приложение 5 – 7 Содержание тяжелых металлов в образцах меда,	

отобранных на пасеках РТ и прилегающих областей ПФО	167-169
Приложение 8 – 10 Содержание тяжелых металлов в образцах перги, отобранных на пасеках РТ.....	170-172
Приложение 11 Справка об использовании результатов диссертационной работы.....	173
Приложение 12 Справка о внедрении результатов диссертационной работы.....	174

ВВЕДЕНИЕ

Определение уровня накопления поллютантов биологическими объектами, в том числе насекомыми, является важнейшей составляющей биологической индикации состояния окружающей среды. Наиболее приоритетными являются поллютанты антропогенного происхождения, среди которых доминируют тяжелые металлы (ТМ) в связи с их важной ролью в жизнедеятельности организмов и высокой миграционной способностью в окружающей среде. Как микроэлементы, ТМ входят в состав ферментов – биокатализаторов и регуляторов наиболее важных физиологических процессов, но в высоких концентрациях токсичны для живых организмов. Возможность аккумуляции в клетках живых организмов обусловлена их способностью к образованию стойких комплексов органических соединений. Фундаментальным отличием ТМ от других поллютантов является то, что они не разлагаются и сохраняются в экосистемах, перераспределяясь в процессах миграции в биотических и абиотических компонентах и накапливаясь по трофическим цепям.

Возрастающий интерес для решения задач биологического мониторинга наземных экосистем приобретает апимониторинг, обеспечивающий охват больших территорий. Термин «Апимониторинг» впервые был предложен в 1990 году (Билалов и др., 1990) и определен как биологический мониторинг с использованием биоиндикации на основе характеристик функционирования пчелиных семей и показателей накопления загрязняющих веществ в организме пчел и продуктах пчеловодства. Широкий ареал распространения медоносной пчелы (*Apis mellifera* L.), некоторые особенности функционирования пчелиных семей (прежде всего известный рабочий радиус лета), а также непосредственное отношение к человеку и сельскохозяйственному производству делает пчел и продукты пчеловодства чрезвычайно удобными и экономичными объектами исследования.

В значительной степени изучены закономерности аккумуляции в продуктах пчеловодства (прежде всего, в меде), в связи с их важностью для здоровья человека (Altmann, 1985; Jones, 1987; Celli et al., 1988; Билалов и др., 1990, 1991а, 1991б; Лебедев, Мурашова, 2003; Русакова и др., 2001, 2006; Gallina et al., 2005; Raeymaekers, 2006; Garcia et al., 2006; Bogdanov, 1989, 2006; Bogdanov et al., 2003, 2007; Билалов и др., 2010). До настоящего времени нет единого мнения в отношении возможности использования меда в качестве биоиндикатора, по-видимому, во многом это связано с низкими значениями обнаруживаемых содержаний и их сильной вариабельностью в зависимости от ботанического происхождения. Так, ряд исследователей считают мед непригодным для этих целей (Jones, 1987; Bogdanov, 1989; Bogdanov et al., 2003, 2007; Максимов, 1998; Лебедев, Мурашова, 2003; Русакова и др., 2006), в то время как другие авторы придерживаются противоположной точки зрения (Bornus, 1975; Altmann, 1985; Voget, 1989; Mercuri, Porrini, 1991; Leita et al., 1996).

Имеется небольшое количество публикаций (Höffel, Müller, 1983, 1985; Leita et al. 1996; Conti, Botre, 2001; Porrini et al, 2003; Лебедев, Мурашова, 2003; Еськова и др., 2007, 2008; Zhelyazkova et al., 2004, 2012), свидетельствующих о накоплении ТМ в тканях пчел. Несмотря на то, что пчелы признаны большинством авторов наиболее показательным биологическим объектом для контроля загрязнения территорий ТМ, в литературе практически отсутствует информация о различиях в их накоплении особями различных категорий рабочих пчел, либо она крайне противоречива, что может быть результатом определенных методических и технических трудностей при отборе образцов в сравнении с более простой процедурой отбора продуктов пчеловодства.

Целью данной работы было обоснование алгоритма проведения апимониторинга, выявление закономерностей накопления ТМ в медоносных пчелах (*Apis mellifera L.*) различных сезонных генераций и функционально-возрастных групп, а также в продуктах пчеловодства (меде и перге) для

разработки биоиндикационных критериев уровня загрязнения атмосферного воздуха.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить содержание ТМ в образцах пчел трех сезонных генераций (зимних, летних и осенних) и продуктах пчеловодства (меде и перге) на территории Республики Татарстан (РТ) и Приволжского федерального округа (ПФО).

2. Выявить закономерности аккумуляции ТМ в образцах пчел и продуктах пчеловодства, отобранных в районах с различной степенью антропогенного загрязнения и определить биоиндикационную значимость пчел и продуктов пчеловодства.

3. Выявить различие ассоциаций ТМ, характерных для пчел, обитающих в фоновых и загрязненных районах, для оценки микроэлементного баланса в организме пчел в зонах экологической напряженности.

4. Провести сравнительный анализ содержания ТМ в пчелах различных функционально-возрастных групп (внутриульевых и фуражирующих), отобранных из одного местообитания.

5. Обосновать алгоритм проведения полевых исследований в ходе апимониторинга ТМ.

6. Обосновать информативные биоиндикационные критерии на основе выявленных закономерностей накопления ТМ в исследуемых объектах для адекватной оценки уровня загрязнения атмосферного воздуха.

Научная новизна работы.

На основе результатов систематического многолетнего мониторинга содержания ТМ (Cd, Pb, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, Mn, Fe) в образцах медоносных пчел (*Apis mellifera L.*), отобранных на территории РТ и ПФО, обоснован алгоритм проведения полевых исследований, позволяющий поэтапно снижать влияние физиологических особенностей организма пчел, особенностей функционирования

пчелиных семей и геохимических факторов на интерпретацию результатов апимониторинга.

Установлена зависимость содержания данных элементов в организме пчел от сезона отбора образцов и принадлежности к функционально-возрастной группе. Впервые с использованием методов математической статистики на основе полученной совокупности данных показано, что содержание ТМ в организме пчел зимней генерации превышает характерное для пчел летне-осенней генерации; в рамках летней генерации пчел наибольшее содержание выявлено для фуражирующих пчел в сравнении с внутриульевыми.

Сравнительный анализ обнаруженных парных ассоциаций элементов, характерных для организма пчел, обитающих в фоновых и загрязненных районах, выявил нарушение естественного баланса микроэлементов в условиях антропогенного воздействия.

Впервые научно обоснован приведенный биоиндикационный показатель для оценки уровня загрязнения атмосферного воздуха водорастворимыми формами ТМ, не зависящий от геохимических особенностей региона, ботанического происхождения потребляемого пчелами корма (нектара и пыльцы) и расовой принадлежности медоносных пчел, опробованный на примере некоторых пчеловодных хозяйств РТ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный в работе алгоритм, характеризующий совокупность и последовательность этапов апимониторинга, позволяет обеспечить надежность информации о закономерностях накопления ТМ в организме медоносных пчел.

2. Абсолютное содержание ТМ в организме медоносных пчел (*Apis mellifera L.*) зависит от принадлежности к сезонной генерации (зимней, летней, осенней) и функционально-возрастной группе (внутриульевых и фуражирующих) и не может в явном виде использоваться для целей биоиндикации.

3. Содержание ТМ в организме пчел зимней генерации превышает характерное для пчел летне-осенней генерации; в рамках летней генерации пчел

наибольшее содержание выявлено для фуражирующих пчел в сравнении с внутриульевыми.

4. Приведение содержания химического элемента в образце фуражирующих пчел относительно его содержания в образце внутриульевых пчел для исключения влияния физиологических особенностей обеспечивает получение биоиндикационного показателя загрязнения атмосферного воздуха ТМ и повышает его информативность в сравнении с абсолютным содержанием химического элемента в образце объекта.

Практическая значимость. Результаты исследований переданы в ГБУ «Управление по пчеловодству» для использования и развертывания системы апимониторинга на территории Республики Татарстан. Материалы исследований, выполненных в рамках государственного задания, переданы в Департамент развития приоритетных направлений науки и технологий Министерства образования и науки Российской Федерации (Номер государственной регистрации НИР 01201158145; 01201259648; 01201364020).

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе Казанского (Приволжского) федерального университета при чтении курсов «Экологический мониторинг», «Апимониторинг», «Методы физико-химического мониторинга» и «Методы биоиндикации» для студентов по специальности 020801 Экология и бакалавров по направлению 05.03.06 Экология и природопользование.

Материалы ряда разделов защищены патентом (Пат. РФ 2428716 РФ).

Апробация работы. Результаты работы представлены и обсуждены на Всесоюзной научной конференции «Экологические проблемы охраны живой природы» (Москва, 1990), на Всесоюзной конференции «Экологические проблемы фармакологии и токсикологии» (Казань, 1990), Международной научно-практической конференции «Биотехнология: токсикологическая, радиационная и биологическая безопасность» (Казань, 2010), итоговой научной конференции КФУ (Казань, 2011), Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в решении экологических проблем природы,

общества и человека в Евразии: взгляд молодых ученых и специалистов» (Казань, 2013), Второй Всероссийской научной конференции с международным участием «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов» (Казань, 2013), на XXXXIII Международном конгрессе Апимондии (Киев, 2013) и Международном научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015» (Казань, 2015).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 18 научных публикациях, в том числе - 5 статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК, 1 статье в журнале, включенном в базу цитирования Scopus и 1 патенте РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из Введения, 3-х глав, Выводов, Списка использованной литературы и Приложений. Объем работы составляет 158 страниц машинописного текста, включает 32 таблицы, 36 рисунков. Список литературы включает 148 наименований, в том числе 57 работ иностранных авторов.

Личный вклад автора. Постановка задач исследования. Аналитический обзор литературы. Участие в ежегодных отборах образцов в течение сезона летной активности пчел. Подготовка образцов биологических материалов для элементного анализа (высушивание, озоление, экстракция). Статистическая обработка полученных результатов, их обобщение и интерпретация, участие в обсуждении результатов, написании статей, формулировке выводов.

Благодарности. Автор приносит глубокую благодарность своим научным руководителям к.ф.-м.н. Билалову Ф.С. и д.х.н, профессору Латыповой В.З.; сотрудникам КФУ (д.б.н. Мукминову М.Н., к.б.н. Мухарамовой С.С., к.г.н. Никитину О.В., к.ф.-м.н. Григорьевой И.С.), д.б.н., профессору Поволжского государственного технологического университета (г. Йошкар-Ола) Колупаеву Б.И. за полезные обсуждения, а также сотрудникам Института проблем экологии и недропользования АН РТ к.б.н. Сибгатуллиной М.Ш. и к.б.н. Иванову Д.В. за помощь в проведении анализов образцов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НАКОПЛЕНИЯ В БЕСПОЗВОНОЧНЫХ ОРГАНИЗМАХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1. 1 Экологическая значимость медоносных пчел вида *Apis mellifera L.*

Решение задач экологического мониторинга требует, с одной стороны, определения факторов, ведущих к наиболее серьезным, долговременным изменениям, а с другой – выявления критических элементов биосферы: как наиболее чувствительных к антропогенному воздействию, так и ключевых, повреждение которых может вести к разрушению экосистем.

Экологическая значимость медоносных пчел определяется их присутствием в самых разнообразных типах биогеоценозов. Пчелы вида *Apis mellifera L.* в настоящее время широко распространены по всей территории земного шара, занимая различные почвенно-климатические зоны, и именно они используются в биоиндикации.

Естественный ареал медоносной пчелы охватывает Африку, Европу и Ближний Восток. В настоящее время медоносная пчела занимает ареал, включающий обширные территории на всех пяти континентах, в т. ч. Америку и Австралию, куда пчел завезли из Европы. Это связано с развитием сельскохозяйственного производства. Возможность расселения медоносных пчел связана с высоким адаптивным потенциалом вида, позволяющим ему жить в условиях с высокой изменчивостью метеорологических условий и нестабильной продуктивностью медоносной растительности. В значительной мере широкая экологическая валентность пчел обеспечивается социальной организацией, а также дифференциацией и специализацией особей внутри пчелиной семьи. С этим связано развитие совершенных средств регуляции внутригнездового микроклимата, мобильное использование кормовой базы, способность

накапливать и хранить в гнезде значительные запасы пищи (Еськов, 1995). Благодаря этому пчелиная семья в состоянии надежно защищаться от неблагоприятных погодных условий, действующих в течение длительных периодов в годовом цикле ее жизни.

Этим медоносная пчела отличается от одиночно живущих видов насекомых. В естественных условиях обитания основное количество кормовых запасов (85 – 90%), необходимых для сохранения семей в осенне-зимний период, пчелы собирают за очень короткий промежуток времени – за 25 – 40 дней. Способность пчел обеспечить за такой короткий срок запасы пищи во многом определяют их выживание, размножение и расселение. С развитием социальности медоносная пчела приобрела специфическую форму размножения семей посредством их разделения (роения). Отделившаяся часть семьи со старой маткой осваивает новые места поселения. Они могут находиться на значительном удалении от прежних в радиусе 10 – 15 километров. Поэтому в процессе разделения происходит расширение ареала, что сопряжено с изменениями условий обитания. При неблагоприятных условиях, в том числе связанных с ухудшением состояния окружающей среды, способность к роению обеспечивает сохранение вида в целом.

Подавляющее большинство (около 70 %) видов современных растений составляют высшие цветковые или покрытосеменные растения (около 200 000 видов), а из них более 150 000 видов – энтомофильные (Мельниченко, 1972). Не менее 1000 видов энтомофильных растений используются в различных странах мира в качестве культур сельскохозяйственного производства и более 1000 – в качестве декоративных. Медоносные пчелы являются основными опылителями как дикорастущих, так и культурных цветковых растений, что определяется, прежде всего, их общественной организацией. В среднем 80 % посещений цветков совершаются пчелами, и только 20 % – другими насекомыми: шмелями, осами, мухами, жуками и бабочками (Фэгри, Пэйл, 1982).

Рассмотрим основные преимущества общественных видов пчел перед другими опылителями. Одна семья медоносных пчел насчитывает десятки тысяч насекомых, в то время как колонии ос и шмелей – около 200 – 300 особей. Кроме того, пчелы зимуют в ульях и других природных убежищах, и их летный сезон начинается ранней весной. У ос и шмелей зимуют только плодные матки, а весной они закладывают свои колонии. Эффективность работы медоносных пчел в значительной степени зависит от инстинкта запасания пищи. Этолого-физиологические защитные механизмы, используемые социально организованными пчелами для преодоления длительных неблагоприятных ситуаций, функционируют на основе потребления углеводного корма (Еськов, 1995). Продолжительность жизни пчелиных семей в тот период, когда они не имеют возможности пополнять кормовые запасы, целиком зависит от наличия достаточных запасов пищи. В процессе филогенеза инстинкты поиска, доставки и хранения кормовых запасов у медоносной пчелы достигли чрезвычайно высокого уровня.

У медоносных пчел существует разделение функций между рабочими особями, которые выполняют определенные виды работ. В частности, разделение на пчел-разведчиц и пчел-сборщиц снижает энергетические затраты на поиск корма у общественных пчел по сравнению с одиночными пчелиными (Таранов, 1986).

Благодаря опылительной работе пчел происходит естественное возобновление растительного мира, сохранение его разнообразия и поддержание неразрывного круговорота веществ в природе. Энтомофильная растительность (травянистая, кустарниковая, древесная) служит укрытием и источником корма для многих насекомых, птиц и животных. Установлено, что с каждым видом растения связано около 25 – 50 видов различных форм живых организмов (Shrestha, 2004). Выпадение ключевых видов растений приведет к гибели связанных с ними организмов и исчезновению существующих биоценозов. Цветковые растения в большей степени, чем голосеменные, служат источником

плодородия почвы, поскольку опад последних имеет кислую реакцию и для его разложения требуется значительно больше времени. В связи с возрастанием процессов обезлесения, опустынивания и деградации земель деятельность пчел может в будущем служить восстановлению исчезнувших экосистем. Сохранение многих редких и исчезающих видов растений также зависит от наличия опылителей. Невозможно переоценить роль пчелиных, особенно медоносных пчел, как для сельского хозяйства, так и для экономики в целом. Пчеловодство – это не только отрасль, дающая человеку ценные продукты, но и забота о поддержании установившихся многосторонних связей в агроэкосистемах, нарушение которых приносит трудно исчисляемый экономический ущерб. Из-за значительного сокращения диких насекомых под влиянием антропогенного воздействия культурные пчелы стали основными опылителями сельскохозяйственных культур, выполняя в настоящее время до 80% опылительной работы. Пчелы средней по силе семьи за один день могут посетить не менее 40 – 50 млн. цветков гречихи, подсолнечника и других культур (Васильева, Халифман, 1981). Косвенная польза, которую пчелы приносят сельскому хозяйству при опылении, превышает стоимость меда и воска, по самым скромным подсчетам, в 10 – 15 раз. В США от реализации меда и воска получают 45 миллионов долларов прибыли, а от опыления сельскохозяйственных растений – шесть миллиардов долларов (Шабаршов, 2008), то есть предыдущую цифру следует увеличить еще в десять раз. Обеспеченность населения продуктами питания во многом зависит от состояния пчеловодческой отрасли. По данным американских ученых, примерно одну треть продуктов питания человечество получает от пчел-опылителей (Hoopingarner, 1992). И хотя мед и другие пчелиные продукты не являются основным продуктом питания человека, в диетическом и лечебном питании они используются повсеместно. Таким образом, в рамках наземных экосистем пчела находится в центре сложного узла биологических отношений и играет ключевую роль в сохранении устоявшихся связей и равновесия на обширных территориях земного шара. Гибель пчелиных семей от

неупорядоченного применения химических средств защиты растений в сельском и лесном хозяйствах приводит к серьезному и необратимому нарушению целостности биоценозов.

1.2 Аккумуляционная биоиндикация с использованием животных организмов

Помимо экологической значимости организмов, используемых для мониторинга антропогенного загрязнения природной среды, существует ряд других требований, которым они должны соответствовать. Сотрудниками лаборатории биоиндикации института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН дано определение организмов-биоиндикаторов и разработана система критериев для выбора животных (Криволицкий и др., 1983, Криволицкий, 1990). Согласно этим авторам, биоиндикатор – это организм или сообщество, легко соотносимое с определенными факторами природной среды на основе регистрации их реакции (отклика) на воздействие этих факторов. К животным, используемым в качестве биоиндикаторов химического загрязнения, предъявляют следующие требования: высокая численность, интенсивный обмен веществ, большая продолжительность жизни, интенсивное размножение, оседлость, малый индивидуальный участок обитания, постоянный контакт с изучаемым антропогенным фактором, легкость сбора массового материала исследователем в полевых условиях, высокая чувствительность животного к изучаемому фактору, сравнительно крупные размеры для анатомирования.

К.С. Бурдин (1985) в книге, посвященной теории и методологии биологического мониторинга, разделяет организмы-индикаторы и организмы-мониторы. К этим двум группам предъявляются различные требования. Биомониторы – организмы, в которые включаются или накапливаются загрязнители и которые отражают тенденции изменений содержания последних во времени и пространстве. Организмы-мониторы можно использовать для

количественного определения относительных уровней загрязнения атмосферы, почвы и водной среды. По классификации Р. Шуберта и др., (Биоиндикация..., 1988), эти же группы организмов обозначаются, соответственно, как чувствительные индикаторы, реагирующие на воздействие значительным отклонением жизненных проявлений от нормы, и аккумулятивные индикаторы, накапливающие загрязнение без быстро проявляющихся нарушений. Т. Я. Ашихмина и др. (Экологический мониторинг, 2006) классифицируют их как накапливающие и регистрирующие.

В обзорной статье, посвященной млекопитающим как биомониторам присутствия ТМ в окружающей среде, С. Wren (1986) полагает, что есть два основных метода контроля ТМ в природной среде с использованием животных-индикаторов:

1. Измерение аккумуляции или содержания контаминантов в отобранных для мониторинга организмах.

2. Измерение воздействия токсинов на организм или популяцию (измерение физиологических и биохимических индексов, вычисление темпов репродукции, изучение возрастной структуры популяции как ответ на воздействие специфических условий среды).

Однако точное определение таких параметров (откликов на воздействие) у диких животных затруднено из-за ограниченной доступности особей и недостатка надежной информации, связанной с естественным состоянием данного вида. Кроме того, реакция на воздействие токсинов будет маскирована естественными стрессами (болезнь, климат, голодание) и флуктуациями популяций. Напротив, общее измерение содержания поллютантов в организме может дать точные данные по наличию в природе, мобильности и судьбе данных элементов в экосистемах.

Требования, предъявляемые к аккумулятивным индикаторам, наряду с некоторым сходством, имеют определенные отличия от требований к чувствительным индикаторам (Бурдин, 1985):

1) накопление загрязняющих веществ до определенного уровня не должно приводить к гибели организма.

2) оседлый образ жизни; популяция будет адекватно отражать степень антропогенного воздействия (в том числе уровень загрязнения), если она постоянно находится в данном регионе;

3) численность особей в изучаемом районе должна быть достаточной для отбора проб без ущерба для воспроизводства;

5) достаточные размеры организмов, чтобы хватило для анализа;

6) легкость отбора проб;

7) высокий коэффициент содержания загрязняющих веществ, достаточный для проведения непосредственного анализа без предварительного концентрирования.

К этим требованиям следует добавить те, которыми должны обладать виды-мониторы фоновых уровней загрязнения (Степанов, 1988).

1) широкий ареал;

2) эвритопность;

3) индикационная пластичность;

4) биология вида должна быть хорошо изучена.

Требования, предъявляемые к биомониторам, – достаточно высокая встречаемость в контролируемых экосистемах, определенная степень сопряженности с объектом индикации, толерантность к индицируемому фактору и относительная устойчивость к временным колебаниям экологических параметров (Phillips, 1977).

В целом у разных авторов требования сводятся к выше перечисленным, расхождения касаются в основном одного пункта – продолжительности жизни вида. А.М. Степанов (1988) рекомендует использовать организмы с коротким жизненным циклом, накопление экотоксикантов у которых отражает их содержание в окружающей среде в данный момент, а другие авторы (Криволуцкий и др., 1983; Бурдин, 1985) – с большой продолжительностью жизни

(в случае многолетних наблюдений). Однако по существу эти различия не противоречат, а дополняют друг друга. Для того чтобы оценить качество природной среды региона в целом, используя животных как биоиндикаторы и мониторы временных изменений, необходимо привлекать целый спектр видов, занимающих различные трофические уровни и имеющих различную продолжительность жизненного цикла.

Таким образом, основное требование, по мнению большинства авторов, можно сформулировать следующим образом: накопление загрязняющих веществ до определенного уровня не должно приводить к гибели организма в сочетании с высоким коэффициентом содержания загрязняющих веществ. Рассмотрим его более подробно.

По характеру накопления отдельных химических элементов, в том числе и радионуклидов, наземные животные могут быть подразделены на три зоогеохимические группы (Покаржевский, 1985; Криволуцкий, 1986):

- накопители – содержат изучаемый элемент в большей концентрации, чем в пищевом субстрате (коэффициент накопления больше единицы);
- рассеиватели – коэффициент накопления около единицы;
- очистители – коэффициент накопления значительно меньше единицы. Они способствуют очищению трофической цепи от исследуемого элемента.

В монографии А.Д. Покаржевского (1985) на основе большого числа как собственных исследований, так и литературных данных анализируются основные закономерности содержания и накопления микроэлементов в наземных животных, главным образом в почвенных беспозвоночных. Его выводы можно свести к следующим пунктам:

- 1) Микроэлементный состав организмов во многом зависит от химического состава окружающей среды. Эволюционно закрепленным у отдельных видов животных является макроэлементный состав организма, тогда как содержание микроэлементов во многом зависит от химического состава среды и может изменяться и варьировать по ряду причин, из которых

ведущей в настоящее время стало загрязнение окружающей среды. Микроэлементы, в отличие от макроэлементов, не имеют явного порога содержания в организме животных.

2) Концентрация микроэлементов в организмах животных определяется, с одной стороны, видовыми особенностями животных, а с другой – концентрацией этих элементов в пище. Концентрация ТМ в пище – один из основных факторов, определяющих их концентрацию в теле животных. Варьирование содержания того или иного элемента в теле особей одного вида может зависеть от половых и сезонных различий.

3) По мере увеличения атомного номера элемента зависимость содержания элемента в организме животных от содержания его в пище возрастает.

4) Индивидуальная изменчивость содержания микроэлементов в особях одного вида, обитающих в одном местообитании, невелика (коэффициент вариации 11 – 17%).

5) Тяжелые металлы имеют свои предельные содержания в организме животных и усиленно выводятся из организма или накапливаются в различных органах. Пределы содержания ТМ в организме определяются их функциональной ролью в организме животных и возможностью организмов сохранять жизнеспособность при данной содержания элемента в организме.

Факторы, которые влияют на аккумуляцию металлов животными, делятся на две категории: биотические и абиотические. Биотические – вид, пол, возраст, питание, сезон, орган (ткань), участие элементов в обменных процессах организма; абиотические – локальное загрязнение металлами, геохимические провинции, температура (сезон).

1.3 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в организме медоносных пчел

В отличие от вышеупомянутых животных-биоиндикаторов, использование медоносных пчел для контроля загрязнения в нашей стране началось сравнительно недавно, интенсивно лишь в последние десять лет, отсутствуют обобщающие работы по накоплению загрязняющих веществ в организме пчел. В большей степени изучены продукты пчеловодства в связи с их важностью для здоровья человека. Имеется небольшое количество публикаций, свидетельствующих о накоплении загрязняющих веществ в тканях пчел, однако физиологические механизмы накопления, детоксикации ТМ и поддержания гомеостаза изучены недостаточно.

Большой вклад в изучение этой проблемы внесли Е.К. Еськов с сотрудниками. Установлен механизм уменьшения содержания ТМ в процессе переработки его в мед, связанный со специфическим устройством медового зобика (Еськов, 2006). Его стенки обеспечивают разную направленность транспорта воды в зависимости от ее содержания в углеводном корме. При высокой содержания углеводов вода поступает из гемолимфы в зобик. И наоборот, при низкой содержания углеводов в зобике вода удаляется из него. Вместе с водой из содержимого зобика удаляются растворимые в воде соли ТМ, в результате чего их концентрация в меде понижается. Оказавшись в теле пчелы, они частично удаляются с экскрементами и частично аккумулируются в жировом теле и других структурах тела насекомого. Это свойство зобика было впервые обнаружено автором в процессе изучения влияния содержания углеводного корма на температуру максимального переохлаждения пчел и имело важное значение для понимания процессов аккумуляции токсикантов в организме пчелы (Еськов, 1995). Механизм, обнаруженный Е.К. Еськовым, существенно углубляет понимание физиологических особенностей функционирования организма пчелы и

требует пересмотра представлений о путях попадания токсикантов в организм пчел и продукты пчеловодства.

Существует и другая точка зрения, согласно которой никакого пищеварения и всасывания питательных веществ в медовом зобике не происходит, поскольку он, как и весь передний отдел желудочно-кишечного тракта, имеет эктодермальное происхождение и его внутренняя поверхность покрыта кутикулой, содержащей хитин. Действительно, основная функция медового зобика – это временное хранение корма во время его переноса в улей пчелами-сборщицами, после чего они полностью освобождают зобик и передают нектар пчелам-приемщицам. В медовом зобике происходит только первичный гидролиз углеводов под влиянием инвертазы, выделяемой подглоточными (гипофарингеальными) железами. По мнению некоторых авторов (Илларионов, Деркач, 2008), опирающихся на собственные исследования и обширный анализ литературных данных, именно эта особенность позволяет пчелам переносить на большие расстояния ядовитые для них вещества (например, инсектициды) без видимого вреда для себя.

В работе Г. Ф. Таранова (1968) представлено подробное описание другой анатомической и физиологической особенности пчелы, связанной с устройством промежуточного клапана, соединяющего медовый зобик со средней кишкой. В процессе работы клапана пыльцевые зерна частично отцеживаются из нектара, содержащегося в зобике, и поступают в среднюю кишку, и лишь небольшая их часть попадает в мед. Процесс отделения пыльцы от нектара происходит непрерывно в течение всего периода его нахождения в медовом зобике, вследствие чего часть нектара вместе с пыльцой всегда проходит в среднюю кишку и расходуется на питание пчелы. Таким образом, клапан выполняет также функцию регулирования питания. Этот механизм выработался у пчел в процессе эволюции, как приспособление для длительной зимовки. Повышенное содержание пыльцы в зимних кормовых запасах, с одной стороны, приводит к повышению каловой нагрузки кишечника, что вызывает у пчел понос, ослабление

и гибель, а с другой, способствует ранней кристаллизации меда, невозможности использования его пчелами для питания и гибели семьи от голода.

По мнению сотрудников Научно-исследовательского института пчеловодства (г. Рыбное) В.И. Лебедева и Е.А. Мурашовой (2003), этот механизм является одной из причин экологической чистоты меда. Ученые исследовали зависимость содержания ТМ в теле пчел от возраста и способа питания, а также антропогенного фактора. По их данным, содержание ТМ в теле пчел резко возрастает в первые две недели жизни, то есть когда они выполняют цикл внутриульевых работ. Концентрация Zn и Cu возрастает соответственно в 9,1 и 11,6 раза по сравнению с молодыми (3-дневными) особями. Переход пчел к сбору нектара и пыльцы приводит к дальнейшему увеличению содержания элементов, но не столь резко. У пчел в возрасте 25 суток концентрация Zn и Cu увеличилась соответственно на 63 % и 41 % по сравнению с 15-дневными пчелами. Для выяснения механизма обнаруженных зависимостей были поставлены лабораторные эксперименты по выращиванию пчел на корме различного состава (сахарный сироп, мед, мед и перга). Было установлено, что потребление пчелами корма, содержащего пергу, приводит к увеличению ТМ в их организме. По мнению авторов, причиной этого является как интенсивное потребление внутриульевыми пчелами пыльцы и перги в течение первых двух недель жизни, так и отцеживание ими пыльцевых зерен в медовом зобике в процессе переработки нектара в мед.

Группой французских ученых (Raes et al, 1988, 1992) методом радиоактивной метки изучалось накопление ионов Pb в организме пчелы. Установлена аккумуляция Pb в минерализованных гранулах в средней кишке, ректуме, жировом теле и мальпигиевых сосудах и возрастание накопления с увеличением дозы. В молодых пчелах, которые питаются преимущественно пыльцой, Pb аккумуляровался медленнее. Как только с возрастом они переходили на питание нектаром, содержание Pb резко возрастало. Полученные результаты

противоречат приведенным выше данным, полученным В.И. Лебедевым и Е.А. Мурашовой(2003).

И. Железкова с соавторами (Железкова и др., 2002; Zhelyazkova et al., 2004) исследовали особенности накопления некоторых ТМ (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Co) при кормлении пчел сахарным сиропом.

Контрольные семьи получали сироп без ТМ. После 15-дневного эксперимента было показано, что с возрастом содержание контаминантов в теле личинок и взрослых пчел увеличивалось, причем в наибольшей степени аккумулировались Cd и Co. Свинец, Cd и Mn аккумулировались преимущественно в ректуме, а Cu и Fe в теле пчел (без пищеварительной системы). Позже этими же авторами был поставлен еще один эксперимент по изучению накопления ТМ в гемолимфе пчел. Для эксперимента и для контроля было взято по три пчелиных семьи. После 15-ти-дневного кормления пчел чистым сахарным сиропом и сахарным сиропом, содержащим ТМ, было обнаружено превышение содержаний всех ТМ в гемолимфе пчел по сравнению с пчелами контрольной группы. Наибольшая разница в содержании была отмечена для Mn (21,7 раза), Cd (16,2 раза) и Pb (8 раз). В гемолимфе пчел контрольной группы в порядке уменьшения содержаний элементы располагались в следующем порядке: Fe > Zn > Cu > Co > Mn > Pb > Cd. Для экспериментальной группы порядок был другой: Fe > Zn > Mn > Co > Cu > Pb > Cd.

Динамика накопления Fe в теле пчел и продуктах их жизнедеятельности представлена в работах Г.В. Ломаева, Н.В. Бондаревой (2003) и Н.В. Бондаревой (2006). Авторы изучали содержание Fe в различных органах пчел и продуктах их жизнедеятельности, как в норме, так и в условиях повышенного поступления элемента. Было установлено возрастание содержания в процессе онтогенеза от яйца до имаго, что авторы связывают с естественным изменением состава корма на разных стадиях развития. В тканях взрослых пчел концентрация Fe в норме составляет 80 – 174 мкг/г сухого вещества и максимальна в грудных мышцах. При избыточном поступлении Fe путем введения в корм железосодержащих добавок

было обнаружено увеличение содержания данного элемента на всех стадиях развития. Концентрация Fe в корме пчел опытных групп по сравнению с контролем была выше в 5 и 10 раз. В теле имаго наиболее заметно увеличивается уровень Fe в кишечнике и покровах брюшка (в 8 – 10 раз). В результате экспериментов отмечено увеличение содержания Fe во всех продуктах пчеловодства, причем в наибольшей степени его концентрация возрастает в меде, в наименьшей – в маточном молочке. При 10-кратном избытке в корме Fe его содержание в меде возросло в 9,5 раз, в молочке – в 2 раза.

Загрязняющие вещества могут поступать в организм пчел не только с кормом и водой, но и попадать внутрь организма при вдыхании загрязненного воздуха во время фуражирования (Porrini et al., 2003). Дыхательная система пчел представлена системой трахей, пронизывающих все тело и открывающихся наружу дыхальцами. В результате такого строения дыхательной системы вещества, содержащиеся в воздухе, могут попадать в гемолимфу и накапливаться в различных органах. Исследования, выполненные сотрудниками НИИ общей и коммунальной гигиены имени А.Н. Сысина с использованием метода хромато-масс-спектрометрии, показали, что накопление веществ в теле пчелы из промышленных выбросов (ацетона, бензола, толуола, сероуглерода, ксилола и многих других) может превышать их концентрацию в воздухе в 100 – 1000 раз (Дмитриев и др., 1986).

Еще один способ контроля загрязнения атмосферного воздуха с помощью пчел связан с адсорбцией загрязняющих веществ на поверхности их опушенного тела. Способность собирать атмосферную пыль в значительной степени связана с тем, что тело пчел, покрытое разветвленными волосками, несет на себе слабый отрицательный заряд электричества. Собственно, благодаря этому пыльца растений, имеющая положительный заряд, также прилипает к их телу, а затем счищается ножками и помещается в пыльцесборные корзиночки (Кривцов, Лебедев, 1993). Ряд исследователей делает заключение о состоянии атмосферного воздуха, анализируя воду, в которой промывались пчелы, возвращающиеся в улей (Leita et al., 1996; Porrini et al., 2003).

Интересный подход для контроля загрязнения атмосферного воздуха с помощью пчел был разработан в начале 80-х гг. учеными из университета Монтаны (Bromenshenk, 1985; Bromenshenk et al., 1985, 1991). Система контроля включает специально разработанные ульи, оснащенные набором электронных датчиков, подключенных к компьютерам. Вследствие активных и длительных перемещений в воздушной среде пчелы контактируют с большой территорией вокруг улья. Вернувшись в улей, пчелы интенсивно вентилируют воздух для регуляции температуры, что способствует выделению загрязняющих веществ в воздух улья. Внутри улья оснащены приборами для отбора проб воздуха, которые затем анализируются. Оригинальный способ оценки антропогенного воздействия на состояние окружающей среды с использованием чувствительной (реакционной) биоиндикации предложили M. J. Couvillon, F. L. Ratnieks (2015), отмечая изменения в сигнальных «танцах» пчел-фуражиров.

1.4 Соответствие медоносных пчел биоиндикационным критериям

Рассмотрим в порядке приоритетной значимости, применимость выше обозначенных критериев к медоносным пчелам.

1. Накопление загрязняющих веществ до определенного уровня не должно приводить к гибели организма в сочетании с высоким коэффициентом содержания загрязняющих веществ. Благодаря летной и фуражировочной активности пчелы интенсивно накапливают поллютанты из окружающей среды. Одна пчела при благоприятной погоде посещает до 4000 цветков в день и способна в среднем пролететь 85 км (Губин, Халифман, 1958). Для того чтобы собрать 1 кг меда с гречихи, пчелы должны посетить до 2,5 млн. цветков. Одна семья расходует на собственные нужды за год почти 80 кг меда и около 20 кг пыльцы, сюда следует добавить 18 – 20 кг меда, которые семья пчел запасает для зимовки, и примерно столько же у нее забирает пчеловод (Поправко, 1985). В жаркие летние дни пчелиная семья потребляет за сутки 0,3 – 0,4 л воды. Для

приноса такого количества воды пчелы должны сделать 8 – 16 тысяч вылетов. Скорость полета пчелы без груза достигает 65 км/час, с грузом – 20 – 25 км/час (Васильева, Халифман, 1981). По данным Г.Ф. Таранова (1986), средняя скорость пчелы без груза равна 48 км/час, с грузом – 41 км/час. Число взмахов крыльев - 400 без груза и 300 с грузом (Поправко, 1985). Температура тела пчелы во время лета повышается на 6 – 15⁰С по сравнению с окружающей средой, что свидетельствует о высоком уровне обменных процессов в теле пчелы.

В работах Е. К. Еськова и др. (2007, 2008) исследовалось накопление солей Рb и Сd в различных отделах организма пчел (анализировались грудь, голова, брюшко без кишечника, ректум) весенне-летней и осенней генерации и влияние этих токсикантов на продолжительность жизни пчел. Концентрация соли Рb и Сd в растворе сахарозы составляла соответственно 9 % и 0,9 %. Ученые обнаружили, что наименьшее количество к концу опыта (через месяц) ТМ аккумулируется в головном отделе, а наибольшее количество – в ректуме (содержание Рb возросло в среднем в 115 раз, Сd в 353 раза). Относительно высокую аккумуляцию в брюшке ТМ (соответственно в 23 и 44,8 раза) авторы связывают с наличием в нем большого количества жировых клеток.

По данным исследователей, суммарное содержание Рb в теле каждой из подопытных пчел к концу опыта составляло около 10 мкг, то есть примерно 100 мкг/кг. Это свидетельствует о чрезвычайно высокой способности пчел аккумулировать в своем организме ТМ. Авторы подчеркивают, что наличием физиологических механизмов, предотвращающих накопление токсикантов структурами головного мозга, обеспечивается высокая эффективность защиты всего организма от отравления.

2. Широкий ареал и эвритопность. Эти два момента взаимосвязаны и уже кратко рассмотрены в разделе 1.1, посвященном экологическому значению пчел. Эндемичные виды и даже виды с узким ареалом не обеспечивают охвата всего многообразия физико-географических и иных условий достаточно крупных регионов. Эвритопность медоносной пчелы связана с использованием ею

большого комплекса этолого-физиологических адаптаций, которые можно разделить на индивидуальные и социальные. В комплексе индивидуальных адаптаций для преодоления неблагоприятного зимнего периода наибольшее значение имеют те из них, которые обеспечивают минимизацию энергозатрат, устойчивость к замерзанию и защиту от отравления конечными продуктами обмена, депонирующимися в ректуме. Определенное значение принадлежит предзимним изменениям физиологического состояния пчел (Еськов, 1995, 2007). Пчелы осенней генерации, идущие в зимовку, отличаются от летних большей продолжительностью жизни, большей степенью развития жирового тела, глоточных желез, яичников, а также повышенной активностью ряда окислительно-восстановительных ферментов и некоторыми другими показателями.

Адаптируясь к холодному климату, медоносная пчела не приобрела или, возможно, утратила с развитием социальности способность к длительной и глубокой приостановке жизнедеятельности, что типично для многих видов одиночно живущих насекомых. Очевидно, медоносной пчеле, как и другим видам настоящих пчел рода *Apis*, биологически нецелесообразно диапаузировать в неблагоприятные периоды жизни, так как они сами и их кормовые запасы нуждаются в защите от многих других животных. Поэтому у пчел получили развитие приспособления, обеспечивающие возможность по крайней мере некоторой части их семьи всегда находиться в активном состоянии, что необходимо и для собственной безопасности, и для охраны кормовых запасов.

3. Оседлый образ жизни. Одной из трудностей изучения влияния загрязняющих веществ на наземных животных является активная миграция большинства из них. Трудно найти другой такой вид, местообитание которого было бы известно и фиксировано в такой степени, как у пчел. Территория активного лета пчел находится в пределах, ограниченных площадью примерно 25 – 30 км² вокруг пасеки. По данным J.E. Eckert (1955), большая часть пчел

собирает корм на расстоянии 750 м от пасеки преимущественно в северо-восточном, а также в юго-западном, западном направлениях, хотя отдельные пчелы появляются в 3 – 4 км от пасеки. По другим данным (Губин, Халифман, 1958; Кайяс, 1998), средний радиус полета пчел 5 – 6 км, однако продуктивный радиус полета за кормом – три километра. Более дальний полет экономически невыгоден: пчела затратит на него больше энергии, чем содержит корм, который она принесет в улей за один рейс (Шабаршов, 2008). Дальность полета пчел зависит от рельефа местности, расположения медоносов и наличия предметов (деревьев, кустарников), по которым пчелы ориентируются в полете. В открытой местности, например в степи, дальность полета не превышает 4,8 км, тогда как в местности, пересеченной оврагами и покрытой деревьями и кустарниками, может достигать 13,6 км. Однако это предельная цифра.

Оседлый образ жизни и приуроченность к определенному местообитанию с известными размерами, определяемыми радиусом рабочего лета пчел, позволяют проводить длительный многолетний мониторинг за данными объектами.

4. Индикационная пластичность вида. По определению А.М. Степанова, наиболее удобным является вид, сочетающий в себе чувствительность, то есть способность реагировать на малые воздействия, и толерантность, то есть способность переносить большие дозы загрязнения и продолжать существовать при повышенных дозах (Степанов, 1988). Тот же автор в своей более поздней работе справедливо замечает, что чувствительность и толерантность, по-видимому, в принципе несовместимы в одном виде (Степанов, 1991). Однако это противоречие вполне преодолимо. Следует отметить, что один и тот же вид по отношению к одним факторам среды может выступать как аккумулятивный индикатор, а по отношению к другим – как чувствительный. Например, при мониторинге загрязнения экосистем целым рядом ТМ широко используются лишайники, аккумулирующие токсиканты в слоевище. Однако постоянное присутствие в воздухе даже сравнительно небольших количеств диоксида серы приводит к угнетению и последующей элиминации лишайников. Аналогичным

образом пчелы проявляют по отношению к тяжелым металлам свойства организма-монитора, а к органическим пестицидам – индикатора.

5. Высокая численность. Отбор проб не должен наносить ущерба природным популяциям. Благодаря непосредственному отношению к человеку численность медоносных пчел, в отличие от других групп свободно живущих организмов, можно регулировать, в том числе и увеличивать до определенного предела, который ограничивается только наличием достаточного количества энтомофильной растительности (медоносов и пыльценосов). Человек, создавая благоприятные условия для жизнедеятельности пчел, может искусственно увеличивать их численность.

6. Степень изученности биологии вида. Другой проблемой, с которой сталкиваются исследователи при проведении биоиндикационных исследований, является таксономическое определение видов. Для мониторинга в настоящее время используется один вид *Apis mellifera L.*, что связано с его наибольшим распространением. Следствием широкого распространения пчел по территории земного шара явилась значительная внутривидовая дифференциация. В процессе эволюции происходили адаптационные изменения пчел к тем климатическим условиям и флоре, в которых оказывались пчелы. В результате естественного отбора выживали те формы, которые были более приспособлены, и эти качества закреплялись в наследственности. Так как подвиды (расы) медоносной пчелы занимают определенный ареал, характеризующийся разнообразием климатических и флористических условий, то возникли формы, приспособленные к данным условиям среды и различающиеся между собой по ряду признаков (морфологии, физиологии, поведенческим реакциям), закрепленных в наследственности. Эти внутривидовые формы обозначаются терминами «экотип» или «популяция». Природная популяция представляет собой совокупность особей одного вида, имеющих свой ареал, свободно скрещивающихся друг с другом и в большей или меньшей степени

изолированных от особей других популяций. Безусловно, что как подвиды, так и отдельные популяции пчел могут различаться по ряду признаков и показателей, используемых для целей биоиндикации, и это необходимо учитывать при разработке методов и критериев оценки уровня антропогенного воздействия.

Как уже отмечалось, исследования на других группах беспозвоночных организмов обнаруживают незначительную вариабельность показателей аккумуляции ТМ в пределах особей одного вида, отобранных из однотипного местообитания (Покаржевский, 1985, Степанов, 1988). Что касается морфологии, физиологии и токсикологии медоносной пчелы, то по сравнению с другими группами беспозвоночных, в т. ч. почвенных, широко используемых в биоиндикации, она изучена в значительно большей степени благодаря ее непосредственному отношению к сельскохозяйственному производству.

7. Легкость отбора проб. Одним из важных моментов при определении спектра видов-индикаторов должен выступать фактор доступности, возможность сбора массового материала в сжатые сроки. Привлечение к сбору образцов работников пчеловодческих хозяйств и пчеловодов-любителей может существенно облегчить данную процедуру. По данным НИИ пчеловодства, в 2003 г. в России насчитывалось 5 тысяч общественных пасек и крестьянских хозяйств и примерно 300 тысяч пчеловодов-любителей, фермеров и кооператоров. Общее число пчелиных семей составляло 3,41 млн., причем пчеловедам-любителям принадлежало 85,8 процентов пчелиных семей от общего числа (Кривцов, 2003).

8. Достаточные размеры организма. Объем пробы, необходимой для анализа, зависит, прежде всего, от характеристик аппаратуры, с помощью которой предполагается проводить измерение содержания элементов и соединений, методики подготовки проб для анализа и методики непосредственного измерения, а также содержания определяемого вещества в тканях. Например, для определения относительно небольшого количества ТМ (Pb, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Mn) методом атомной абсорбции необходимо около 2 г сухого вещества. Содержание воды в теле пчел составляет 64 – 69 % (Жеребкин, Шагун, 1971;

Яковлева, 1978; Харитонов, 2002). Следовательно, сырой вес должен составлять не менее 6 г. Поскольку для повышения достоверности результатов необходима, по крайней мере, трехкратная повторность, общая масса одной пробы составит 18 – 20 г, то есть примерно 200 образцов пчел.

1.5 Современное состояние исследований в области контроля загрязнения окружающей среды с использованием показателей накопления тяжелых металлов в организме медоносных пчел

Одна из первых попыток использования пчел и продуктов пчеловодства для контроля загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами была предпринята в Польше в 1974 – 1975 гг. (Bornus, 1975). Анализировались образцы живых и мертвых пчел, отобранные в зоне цинкоплавильного завода. В качестве контроля использовались образцы из сельскохозяйственных районов. Содержание ТМ в образцах из промышленной зоны превышало их концентрацию в контроле. В трупах пчел было обнаружено 145 – 590 мг/кг Zn, 271 – 607 мг/кг Pb, 6 – 20 мг/кг Cd.

C.R. Pratt, R.S. Sikorski (1982) продемонстрировали взаимосвязь между содержанием ТМ в организме пчел и нектаре. Образцы пчел, отобранные вблизи автомагистралей с интенсивным движением, содержали 28,1 мг/кг Pb (13,6 мг/кг в нектаре) в сравнении с 1,4 мг/кг (0,2 мг/кг – в нектаре) в контрольных пчелах.

К первым наиболее обстоятельным работам в этой области следует отнести исследования I. Höffel, P. Müller (1983, 1985) из института биогеографии Германии. В течение нескольких лет ими анализировалось содержание Pb и Cd в теле пчел для выяснения их биоиндикационных возможностей. Отбор проб производился на 18-ти контрольных точках в районе Саарбрюкена, выбранных как наиболее представительные из двухсот пасечных хозяйств. На основании анализа содержаний Pb и Cd было выделено четыре класса территорий по уровню загрязненности, причем в сельских областях содержания ТМ в теле пчел были

примерно наполовину, а в отдельных случаях в 8 – 10 раз ниже, чем в промышленных районах. Отдельные значения для фуражирующих пчел находились в диапазоне 1,5 – 80,1 мг/кг для Pb и 0,3 – 3,8 мг/кг для Cd. Была обнаружена отчетливая корреляция между содержанием ТМ и возрастом пчел. Отмечено возрастание ТМ в молодых пчелах, только что вышедших из ячеек, по сравнению с личинками и резкое возрастание в фуражирующих пчелах (пчелах-сборщицах). Не было обнаружено явной зависимости по содержанию ТМ между летними пчелами (июнь – август) и зимними (март). Трутни аккумулировали ТМ в 10 – 20 раз меньше, чем рабочие пчелы. Для семей из одного и того же места различия в уровне накопления были незначительны.

M. Veleminsky et al. (1990) исследовали содержание Pb, Cd, Zn и Cu в образцах пчел и продуктов пчеловодства из трех районов Чехословакии, различающихся по уровню загрязнения атмосферного воздуха. Анализировались перезимовавшие пчелы, пчелы-сборщицы предыдущего сезона (весенние, летние и осенние), личинки, продукты пчеловодства. В перезимовавших пчелах содержание ТМ было ниже, чем в пчелах-сборщицах. В пчелах-сборщицах содержание ТМ увеличивалось в течение сезона. В личинках, молодых пчелах и трутнях содержание ТМ было ниже, чем в пчелах-сборщицах. В молодых пчелах содержание ТМ было ниже, чем в личинках. Содержание Pb и Cd было выше в пчелах, вылетающих из улья, по сравнению с пчелами, возвращающимися в него. Авторы предполагают, что это может быть связано с переполнением ректумов экскрементами в пчелах, вылетающих из улья. Высокое содержание ТМ в старых сотах, по сравнению со свежестроенными, авторы объясняют сохранением в них личиночных оболочек и расплодных коконов, оставшихся после выхода молодых пчел. Как и предполагалось авторами, самые высокие содержания ТМ обнаружались в образцах пчел и продуктов пчеловодства из наиболее загрязненного района. Однако, в противоположность этим результатам, авторы отмечают необъяснимо высокое содержание Cd в пчелах-сборщицах из чистого района, а также Pb и Cd в перге из этого же района. Наиболее полезными для мониторинга, по мнению авторов, являются пчелы-фуражиры, вылетающие из

улья; перезимовавшие пчелы могут быть полезны лишь для уточнения информации. Авторы подчеркивают, что результаты контроля с использованием пчел не всегда соответствуют картированию территорий по атмосферным выпадениям из-за наличия в их составе твердофазных загрязнений.

Сотрудниками университета г. Болонья в течение двадцати пяти лет пчелы интенсивно используются как индикаторы загрязнения во многих областях Италии. Ими накоплен большой опыт, особенно в отношении загрязнения тяжелыми металлами, а полученные результаты превосходят по объему и значимости результаты ученых из других стран. Ниже рассматриваются некоторые, наиболее интересные из доступных, публикации.

M. Conti, F. Votri (2001) исследовали содержание Pb, Cd и Cr в пчелах. Контрольные точки располагались в пяти местах (в каждой по два улья): четыре были расположены в пригородах Рима, а пятая – в центре города с интенсивным движением транспорта. Пчелиные семьи были помещены в специальные деревянные ульи, не содержащие металлических частей, пыльцеуловители также не имели в своей конструкции металла. Образцы меда и пыльцы отбирались каждые две недели, прополиса и воска – каждые четыре недели, и пчел – дважды за время эксперимента, который проводили в течение трех месяцев. Сразу после отбора пчел промывали дистиллированной водой. В меде в порядке уменьшения содержания элементы располагались в порядке $Cr > Pb > Cd$. Cr содержался в меде в концентрациях 8,4 – 102 мкг/кг, в пыльце 30 – 112 мкг/кг сырого вещества, в прополисе – 1,83 – 7,03 мкг/кг; в воске – 32,0 – 94,0 мкг/кг и в пчелах – 0,052 – 0,116 мкг/кг сухого вещества. Пробы меда из всех пяти точек не показали достоверных различий по Pb и Cd. В отличие от проб меда обнаружилось превышение по Pb и Cd в образцах пыльцы и по всем трем металлам – в образцах воска и прополиса из ульев в центре города, независимо от времени сбора. В образцах пчел также обнаружилось значительное различие между пригородными и городской точками отбора проб.

Сотрудниками большой группы институтов из Италии и Чехословакии (Leita et al., 1996) анализировалось содержание Pb, Cd и Zn на поверхности и в теле фуражирующих и мертвых пчел, а также в образцах продуктов пчеловодства из двенадцати пчелиных колоний в течение девяти недель. Ульи размещались вблизи перекрестка с интенсивным движением транспорта. Пробы отбирались еженедельно. После отлова фуражирующих пчел, насекомые промывались в дистиллированной воде. Содержание ТМ анализировалось в теле пчел и в воде. Результаты показали высокое содержание Zn и Cd на поверхности тела насекомых, как следствие атмосферных выпадений, тогда как Pb аккумулировался в теле насекомых. Мертвые пчелы показали возрастающую аккумуляцию всех ТМ в течение всего периода эксперимента. Приводимые авторами содержания в теле мертвых пчел значительно превышают данные, когда-либо указанные другими исследователями. Эти цифры сопоставимы только с результатами, полученными в 1975 году польским исследователем (Bornus, 1975).

C. Porrini et al. (2003) исследовали 178 образцов пчел-фуражиров, пойманных во время их возвращения в ульи из трех различных областей: городской (жилые районы), индустриальной (промышленные районы) и природной (фоновой). Анализировалось содержание Pb, Ni и Cr внутри тела пчел и на поверхности тела. Было обнаружено большее количество Pb внутри тела, чем на поверхности, в городской и промышленной областях по сравнению с природной. Для Ni значительные отличия были найдены только для фоновой территории, где содержание было выше на поверхности тела. Для Cr содержание было выше на поверхности тела во всех трех районах. Результаты по содержанию Pb авторы связывают с большей адсорбцией при вдыхании внутрь тела пчел во время фуражирования. С другой стороны, трудно объяснить более высокие содержания всех трех металлов на поверхности тела в природных областях. Авторы предполагают, что это может быть связано с тем, что поллютанты рассеиваются в атмосфере и не накапливаются в объектах окружающей среды, посещаемых пчелами. Накопление Ni и Cr происходит иным образом, чем Pb, в

двух более загрязненных областях. Это противоречие, возможно, связано с их разной трансформацией в окружающей среде. Не совсем понятно наличие большого количества данных, когда зарегистрированные количества внутри и снаружи пчелы были равны и ниже предела обнаружения прибора. Подчеркивается необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

Финскими учеными исследовалась возможность использования пчел для целей биоиндикации (Fakhimzadeh, Lodenius, 1999, 2000). Пробы меда, пыльцы и пчел отбирались из двенадцати мест, относящихся к трем категориям: индустриальной, жилой и контрольной (по четыре из каждой). Были обнаружены существенные различия в содержании ТМ в образцах пчел из различных районов, особенно Cd, Cu, Zn и Fe. Содержания Pb и Mn различаются в меньшей степени. Не обнаружено значительных отличий между пчелами-фуражирами в сравнении с другими группами. Содержание ТМ в меде даже из сильно загрязненных областей не превышало нормативов для пищевых продуктов, принятых в Финляндии. Несколько выше были содержания в пыльце и в нескольких точках превышали допустимый уровень. Авторы считают нецелесообразным использование меда и пыльцы для биоиндикации, в отличие от пчел, в условиях их страны.

На пасеках Греции изучали влияние атмосферного загрязнения свинцом на популяционную динамику и развитие пчелиных семей (Liakos et al., 2002). Не обнаружено достоверных различий между популяционной динамикой и фуражировочной активностью между пчелиными семьями, находящимися в загрязненной и чистой зоне. Содержание Pb в меде и пыльце было значительно выше в промышленной зоне по сравнению с сельской. Та же самая зависимость отмечалась для пчел разного возраста. Исследовалось содержание Pb в образцах пчел четырех различных возрастных групп: 6-ти дневных личинок, молодых только что рожденных пчел, пчел-кормилиц и пчел-сборщиц, отобранных в сельских и городских районах. Было обнаружено, что содержание элементов с возрастом повышается и составляет соответственно для Pb - 4,05; 5,09; 8,80; 6,8 в образцах из городских районов и 1,0; 1,90; 1,90; 0,70 в образцах из сельских.

Таким образом, содержание в пчелах- кормилицах выше, чем в сборщицах, что противоречит данным других исследователей, но эта разница более выражена в сельских районах.

Зависимость накопления ТМ в теле пчел от степени удаления от источников техногенного загрязнения установлена в работах E. Bianu et al. (2006). В образцах пчел, отобранных в семьях, расположенных в 10 – 15-ти километровой зоне от промышленных предприятий Румынии, средний уровень содержания Cd составлял 6,2 мг/кг, Pb – 15,5, Zn – 229 мг/кг. Аналогичные элементные показатели в зоне с низкой техногенной нагрузки составили соответственно 0,01; 0,8; и 3,1 мг/кг.

A. Roman (2010) своими исследованиями продемонстрировал, что содержание четырех следовых элементов (Cu, Se, Pb и Cd) в образцах фуражирующих медоносных пчел зависит от типа местообитания: концентрация Cu колеблется в пределах (мг/кг): 23,3 – 22,0; Se – 7,58 – 6,47; Pb 1,98-1,91; Cd – 0,7-0,6 (первая цифра – из урбанизированных районов Польши, вторая – из сельских и лесных).

Результаты исследований J.J. Van der Steen et al. (2012) обнаружили пространственную и временную зависимость содержания восемнадцати элементов, в т. ч. ТМ в организме пчел даже при низких уровнях загрязненности территорий. A. Sadeghi et al. (2012) исследовали содержание Hg, Fe, Mn и As в организме пчел с целью оценки возможности их использования в качестве биоиндикаторов. По данным Naggar et. al. (2013), медоносные пчелы, и в меньшей степени мед и пыльца, могут служить биоиндикаторами техногенного поступления ТМ в окружающую среду.

В последние годы отмечается рост числа публикаций, свидетельствующих о возможности использования содержания ТМ в тканях медоносных пчел для контроля уровня загрязнения атмосферного воздуха - Cd, Cr, Pb, Ni (Ruschioni S. et al., 2013; Porrini C. et al., 2014), а также Cd, Pb и V (Van der Steen et al., 2015).

J.A. Ruiz et al. (2014) показали экономичность и эффективность использования медоносных пчел для контроля состояния окружающей среды.

Одними из первых в Российской Федерации методика аккумуляционной индикации с использованием пчел была применена сотрудниками Смоленского сельскохозяйственного института (Макаров и др., 1995, 1999).

Образцы пчел были отобраны на 45 пасеках Смоленской области, расположенных в различных экологических условиях. Авторами установлено, что содержание ТМ в теле пчел варьирует в очень широком диапазоне. Так, для Cr, Ni и Cu коэффициент вариации превышает 100 %, а по другим (Zn, Co, Fe, Mn, Cd, Pb) он составляет не менее 50 %. Также были рассчитаны коэффициенты накопления ТМ в теле пчел: отношение максимального обнаруженного количества элемента к среднему (K1) и минимальному (K2). По мнению ученых, эти коэффициенты могут служить одной из важных экологических характеристик для выявления локальных мест загрязнения территорий тяжелыми металлами.

Определение содержания ТМ в различных компонентах экосистем Удмуртской республики, находящихся в условиях высокой техногенной нагрузки, показало, что, независимо от уровня загрязнения ими почвы и растений, наибольшее содержание зафиксировано в образцах тканей живых и погибших пчел (Колбина, Яковлев, 1998). Содержание Zn превышало 48,0 мг/кг, Cu – достигало 18,7, Mn – 32,5 и Fe – 162,5 мг/кг.

В.И. Лебедев и Е.А. Мурашова (2003) для изучения влияния антропогенного фактора на процесс накопления Pb в организме пчел и пчелиной обножке пять ульев, в которых находились пчелиные семьи-аналоги, были размещены на разном расстоянии от магистрали Москва – Самара (от 150 до 1000 м). В результате 10-дневного эксперимента было выявлено увеличение содержания токсиканта в организме пчел. Содержание Pb в пчелах-фуражирах из улья, расположенного на расстоянии 150 м от автомагистрали, составляло $3,22 \pm 0,0092$ мг/кг, а на расстоянии около 1000 м – $0,21 \pm 0,017$ мг/кг. В образцах пыльцы,

отобранной из этих ульев, содержание Pb отличалось в 52 раза и составило соответственно $1,56 \pm 0,03$ и $0,03 \pm 0,0067$ мг/кг.

Результаты техногенного загрязнения продукции пчеловодства тяжелыми металлами и их содержание в организме пчел на разных стадиях онтогенеза представлены в работе Е.К. Еськова (2006). Пробы отбирались на пасеке, расположенной в 700 метрах от Московской кольцевой дороги. Наибольшая степень техногенного загрязнения характерна для прополиса (превышение ПДК для пищевых продуктов по Pb в 2,5 раза, по Cd в 4 раза) и для перги (превышение по Pb в 3 раза). В пчелах наибольшее содержание ТМ отмечено для личинок старшего возраста, во взрослых особях их концентрация снижается, что связано с процессами экскреции. К сожалению, содержания приведены в мкг/л, что затрудняет их сопоставление с данными, полученными другими авторами.

И. И. Ковальчук (2012) обнаружила зависимость содержания ТМ в образцах пчел от степени удаленности от промышленного центра. Образцы отбирались на пасеках, находящихся на расстоянии 15 и 30 км от г. Львова и в центре города. Содержание Zn по мере удаления от центра города снижалось в 2,3 и в 2,7 раза; Ni – в 1,2 и 1,3 раза; Pb – в 1,9 и 2,1 раза; Cd – в 1,3 и 1,5 раза.

Имеется ряд работ, посвященных изучению закономерностей накопления ТМ в системе почва – растения – пчелы – продукты пчеловодства. С.С. Сокольский и др. (2004) обнаружили, что содержания ТМ в воске и меде меньше, чем в теле пчелы, в десятки раз. Также содержание ТМ в организме пчел выше, чем в растениях. Содержание ТМ понижается в цепи почва – тело пчелы – растения – мед – воск. Авторы связывают это с накоплением ТМ в жировых клетках, в том числе, в восковыделительных Feh. Е.К. Еськов с соавторами (2001) изучали динамику ТМ (Fe, Zn, Mn, Cu, Pb и Cd) в системе почва – растение – пчелы – продукты пчеловодства в двух различных регионах, отличающихся по уровню техногенного загрязнения, – Удмуртии и Северном Казахстане. Было обнаружено, что содержание данных элементов в теле пчел в образцах из Удмуртии увеличивается по сравнению с их содержанием в растении, в то время как для проб

из Северного Казахстана отмечается противоположная тенденция. Авторы связывают это с тем, что содержание ТМ в нектаре может не соответствовать их содержанию в растении, а также с тем, что накопление ТМ в теле пчел зависит от их возраста, физиологического состояния, интенсивности использования белкового и углеводного корма. M. Cozmuta et. al. (2012) исследовали миграцию свинца в системе почва – медоносные растения – пчелы – продукты пчеловодства и обнаружили корреляцию в содержании этого элемента между отдельными звеньями цепи. A. Lizunova, N. Vorobyova (2013) показали зависимость содержания Cu, Zn, Pb и Cd в медоносных растениях в зависимости от удаленности от железных и автомобильных дорог.

1.6 Использование показателей накопления тяжелых металлов в продуктах пчеловодства для оценки уровня загрязнения экосистем

Рассмотрим продукты пчеловодства с точки зрения их пригодности для целей биоиндикации. Впервые работы по использованию продуктов пчеловодства для контроля загрязнения экосистем тяжелыми металлами на территории Российской Федерации были предприняты в конце 80-х - начале 90-х гг. (Данилов, Макаров, 1989; Билалов и др., 1990а, 1990б, 1991а, 1991б, 1992а, 1992б; Макаров и др., 1995) Различия в содержании контаминантов в продуктах пчеловодства определяются в первую очередь их биохимическим составом, способом и временем контакта с загрязняющими веществами, а также механизмами образования, сбора и переработки их пчелами. По мнению ряда исследователей (Лебедев, Мурашова, 2003; Осинцева, 2004; Осинцева, Коркина, 2009), в наибольшей степени для биоиндикации подходит пчелиная обножка, в силу следующих обстоятельств:

- 1) мед из-за физиологических особенностей переработки нектара пчелами является одним из наиболее экологически чистых продуктов (раздел 1.3.);

- 2) морфологическое строение нектарников и пыльников создает большую степень защищенности первых от загрязнения контаминантами окружающей среды;
- 3) продолжительность нектаровыделения цветка очень короткая, отбираемая пчелой порция нектара формируется всего за несколько часов, в отличие от пыльцы, образующейся в течение нескольких дней.

По данным М. Лопес и К. Никотра (1975), внешняя оболочка пыльцы (экзина) очень устойчива к воздействиям окружающей среды, так как состоит из полимеров с большим молекулярным весом. Поэтому загрязняющие вещества из атмосферы не проникают внутрь пыльцевых зерен, а оседают снаружи.

Ряд зарубежных и отечественных авторов в своих работах делают заключение о нецелесообразности использования меда как объекта индикации, так как существует целый ряд защитных барьеров, о которых упоминалось выше, препятствующих проникновению контаминантов из нектара в мед, в силу чего мед остается одним из наиболее экологически чистых продуктов (К. Jones, 1987; Максимов, 1998; Лебедев, Мурашова, 2003, Русакова и др., 2006). В частности, регулярные исследования меда в Швейцарском центре изучения пчел (Bogdanov, 1989; Bogdanov et al., 2003, 2007) подтвердили отсутствие опасности загрязнения швейцарских медов свинцом и кадмием. Мед, собранный пчелами вблизи крупных автомагистралей и промышленных предприятий содержал Pb в два раза больше, чем в среднем по Швейцарии, однако он не превышал санитарной нормы. Авторы предлагают установить предельные значения содержаний в медах Pb – 1 мг/кг; Cd – 0,1 мг/кг.

Вместе с тем существует и другая точка зрения. Результаты, полученные рядом ученых, подтверждают хорошую пригодность меда для контроля загрязнения окружающей среды. По данным М. Voget (1989), исследовавшего содержания Pb в 72 образцах меда из Западного Берлина, данный объект хорошо коррелирует с уровнем загрязнения атмосферного воздуха. По мнению итальянских ученых А. Mercuri, С. Porrini (1991), цветочный мед дает большую

информацию о загрязнении, чем пыльца, по крайней мере, на урбанизированных территориях, так как содержит больше разновидностей пыльцевых зерен. Кроме этого, поскольку падь из-за своего открытого расположения на листьях и более длительного контакта с воздухом в большей степени, чем нектар, загрязняется атмосферной пылью, падевый мед может служить хорошим индикатором загрязнения атмосферного воздуха. М. Гоннэ с соавторами (1975) проанализировали 50 образцов падевого и цветочного меда с пасек, расположенных вокруг атомной станции. Определялось ботаническое происхождение медов, содержание ТМ и общая радиоактивность. По данным авторов, наиболее интересным является изучение пади с хвойных деревьев, поскольку к ней пристает атмосферная пыль. В совместной работе ученых Хорватии и США (Barisic et al., 1999) изучались закономерности накопления радионуклидов и ТМ в медах в зависимости от их ботанического происхождения (цветочных и падевых с ели и пихты), а также коэффициенты перехода этих элементов из почвы в мед. Содержание всех элементов в падевых медах было выше по сравнению с цветочными. Не обнаружено связи между содержанием радионуклидов и ТМ в медах и типом почвы, на которой произрастали растения – источники нектара и пади. По мнению авторов, падевые меды могут использоваться как индикаторы для контроля цезия-137, Cu, Cr, Rb и, возможно, Ni.

В уже цитированных выше работах приводятся следующие содержания ТМ: Zn и Cd, соответственно, 30 мг/кг и 0,3 мг/кг в образцах меда из зоны Zноплавильного завода (Bornus, 1975); и для меда, отобранного из ульев, расположенных на перекрестке с интенсивным движением транспорта: Pb $1,8 \pm 0,5$ мг/кг; Cd $1,9 \pm 0,2$ мг/кг; Zn $29,4 \pm 3,6$ мг/кг (Leita et al., 1996). Это очень высокие значения, в несколько раз превышающие ПДК для пищевых продуктов.

Следует также отметить следующие публикации. Сотрудником института биогеографии г. Саарбрюккен (Германия) G. Altmann (1985) Pb и Cd определялся в образцах продуктов пчеловодства из района с высокой степенью загрязнения.

Были установлены выраженная корреляция между содержанием Pb в меде и атмосферных выпадениях ($r = 0,76$) и меньшая, но также заметная для Cd ($r = 0,5$). Не установлено корреляции между содержанием соединений Pb в почве и меде ($r = 0,04$), для Cd такая связь незначительна ($r = 0,22$). Содержание Pb в пыльце составляло 2,1 мг/кг, Cd – 0,322 мг/кг.

К. Jones (1987) в течение двух сезонов исследовал содержание ТМ в медах (серебро 0,1 – 6,5 нг/г; Cd 0,3 – 300 нг/г; Cu 35 – 6510 нг/г, Pb 2 – 200 нг/г сухого вещества) и почвах из Великобритании. Всего было исследовано 76 образцов меда. Были обнаружены очевидные пространственные и временные флуктуации для содержаний элементов в медах, связанные с ботаническим происхождением, временем сбора меда, погодными условиями, а также с различиями в улавливании атмосферных аэрозолей растениями. Не было обнаружено корреляции между содержанием ТМ в меде и почве. Авторы отмечают низкие содержания анализируемых ТМ в медах, что делает проблематичным использование меда в качестве объекта мониторинга. Однако обращает на себя внимание высокое содержание Cd в трех образцах меда из одного и того же места – 0,13; 0,22 и 0,3 мг/кг сухого вещества. Даже с учетом пересчета на сырое вещество эти содержания значительно превышают ПДК для меда. К сожалению, автор этот факт не комментирует.

В работе исследователей из Египта (Rashed, Soltan, 2002) определялось содержание пятнадцати элементов, в т. ч. ТМ, в медах различного ботанического происхождения (кунжутном, апельсиновом и клеверном), а также в цветах медоносов. Дополнительно исследовался мед, полученный при кормлении пчел сахарным сиропом, приготовленным из коричневой патоки, представляющей собой побочный продукт сахарной промышленности. Обнаружены чрезвычайно высокие содержания Pb во всех типах меда (4,2; 5,7; 6,3 мг/кг в цветочных и 9,3 мг/кг в искусственном). Содержание Cd было высоким только в кунжутном и искусственном – по 0,5 мг/кг. Содержания ТМ в искусственном меде связаны с их высоким содержанием в сахарном сиропе. Также обнаружена корреляция между

содержанием элементов в меде и в цветах растений, с которых он был собран. На основе полученных данных авторы делают вывод о хорошей пригодности меда для индикации загрязнения окружающей среды. Подобный вывод следует также из работ их соотечественника (Hussein, 2013).

F. Erbilir, O. Erdogrul (2005) проанализировали 21 образец меда из Турции, отобранных в городе Кахраманмараш. Все образцы содержали крайне низкие содержания ТМ (мг/кг): 0 – 0,09 для Mn; 0,04 – 0,21 для Fe; 0 – 0,09 для Cu; Ni находился ниже предела обнаружения. В явном противоречии к этим концентрациям, свидетельствующим об отсутствии какого-либо загрязнения, содержание Cd составляло 0,31 – 0,34 мг/кг. Соотечественники данных авторов годом позже исследовали образцы медов из 15 различных пасек Средней Анатолии – по 4 пробы из каждого места (Tuzen, Soylak, 2005). Содержание всех ТМ также было низким, за исключением Zn – в двух образцах его концентрация составляла 23,9 – 24,2 мг/кг. Содержание Cd в их образцах колеблется в пределах 0,01 – 0,02, более чем в десять раз ниже, чем у предыдущих авторов. В вышеупомянутой работе отсутствуют данные по цинку и свинцу, что затрудняет сравнение результатов этих исследований.

Польскими авторами были проанализированы 31 образец меда, 19 – пчелиной обножки и 11 – перги из пригородных районов Варшавы (Lipinska, Zalewski, 1989). Отмечено крайне низкое содержание Pb в образцах меда. Максимальная концентрация Pb обнаружена в падевых медах (но не более 0,544 мг/кг). Содержание остальных ТМ (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni) находилось в пределах нормы. Показано, что содержание ТМ зависит от ботанического происхождения меда (падевого и нектарного: липового, верескового, акациевого). В образцах пчелиной обножки и перги содержание Cd находилось в пределах 0,03 – 0,5 мг/кг и более чем в 50 процентах проб было выше, чем разрешенный предел для пищевых продуктов в Польше (0,1 мг/кг).

В Болгарии в образцах меда из промышленной области было обнаружено повышенное содержание Zn – 63,1 – 72,2 мг/кг и Cu – 78,8 мг/кг (Тошков, Шабанов,

1984). Их соотечественники исследовали образцы медов и цветочной пыльцы на содержание Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Sn и некоторых других элементов (Иванов, Червенакова, 1984), причем обнаружился существенный разброс содержаний в исследованных образцах в зависимости от ботанического происхождения. Для Mn он составил (мг/кг): 0,1 (акациевый) – 34,9 (падевый); для Fe 5,23 (луговой) – 25,27 (каштановый); для Co 0,01 (акациевый) – 19,4 (каштановый). Наивысшие содержания большинства элементов характерны для каштанового и падевого медов. Содержание Zn и Cu не превышает допустимых норм, однако авторы, сравнивая свои результаты с данными предыдущих исследователей, считают возможным использование меда для контроля уровня загрязнения.

G. Celli et al. (1988) сравнивали содержание Pb, как основного компонента загрязнений атмосферного воздуха, в образцах меда и пыльцы, отбираемых ежемесячно в промышленном районе, с его содержанием в воздухе, анализируемом при помощи специальных измерительных приборов. В отличие от меда, пыльца характеризовалась большим диапазоном колебаний (0,31 – 0,66 мг/кг в меде и 3,77 – 74,70 мг/кг в пыльце). Не было обнаружено зависимости между содержанием Pb в пыльце и воздухе, для меда корреляция была незначительной. Тем не менее, авторы считают, что анализы меда и пыльцы дают более объективную картину загрязнения, поскольку являются более однородной матрицей, чем пробы воздуха.

Их соотечественники проанализировали 120 образцов меда из различных областей Северной Италии электрохимическим методом (Gallina et al., 2005). Несмотря на то, что содержание ТМ в меде не представляло угрозы для здоровья людей (45 – 322 нг Pb/г; 39 нг Cd/г), полученные результаты позволили картировать территорию в соответствии с уровнями загрязнения.

B. Raeymaekers (2006) исследовал содержание 23 элементов в 60 образцах меда из Восточной Баварии. Ожидаемые аномалии в промышленных и жилых областях не были определены. Однако при сравнении своих данных с результатами, полученными другими исследователями по содержанию этих

элементов в почве на глубине до 10 – 30 см, автор делает вывод о возможности использования пчелиных семей для долговременного контроля антропогенных и геохимических аномалий на больших территориях.

J. García et al. (2006) проанализировали 40 образцов меда на содержание тринадцати металлов. Контрольные ульи располагались в трех типах экосистем на северо-западе Испании: сельских, жилых и промышленных. Были обнаружены значительные различия между образцами из жилых и промышленных районов по сравнению с сельскими. В то же время между пробами из жилых и промышленных районов имеется определенное сходство. Авторы делают вывод о том, что данные о содержания металлов в меде содержат достаточную информацию для установления критериев по классификации образцов в соответствии с их местом отбора. Однако требуются дополнительные исследования в течение длительного периода. М.М. Özcan, F.Y. Al-Juhaimi (2012) показали возможность загрязнения меда металлами в результате контакта с проволокой на сотовых рамках.

J.M. Bastías et al. (2013) продемонстрировали пригодность меда для биоиндикации выбросов As как природного (вулканического), так и техногенного происхождения (горнодобывающей промышленности).

В 2000 г. сотрудниками НИИ пчеловодства был подготовлен проект нормативов для меда, согласно которому ПДК составляла Cu – 9,0 мг/кг; Zn – 3,5 мг/кг, Pb – 0,2 мг/кг, Cd – 0,04 мг/кг (Кривцов, Шагун, 2000). В 2001 г. ими было проанализировано на содержание Zn, Cu, Pb и Cd 58 образцов меда и 40 образцов воска (Русакова и др., 2001). Лишь в одном образце меда концентрация Pb находилась на пределе ПДК – 1 мг/кг, а в одной пробе воска превышала эту цифру. Исходя из полученных результатов, авторы предложили следующие ПДК для меда, которые немного отличались от предыдущих (мг/кг): Zn – 3,00; Cu – 10,00; Pb – 0,5; Cd – 0,05. В дальнейшем (Русакова и др., 2006) в течение 2001 – 2005 гг. ими были проведены исследования широкого спектра продуктов пчеловодства, отобранных с пасек областей центральной России и Краснодарского

края. Максимальное количество Pb в меде, по данным авторов, составляло 0,46 мг/кг, и в некоторых случаях превышало требования СанПиН по меду. Cd в отдельных образцах меда более чем в 4 раза превышал норму (1,0 мг/кг). Максимальная концентрация Cu, обнаруженная в образцах меда, – 16,74 мг/кг, а в среднем за 2001 – 2004 гг. содержание Cu в образцах меда составило 2,29 мг/кг. Среднее содержание Zn в меде за исследуемые годы составило 1,33 мг/кг. В настоящее время действующими санитарно-гигиеническими нормативами в меде и пыльце из ТМ регламентируются только Pb и Cd (СанПиН 2.3.2.1078-01, 2002).

В исследованиях В.В. Максимова (1998, 2002) была установлена выраженная тенденция уменьшения содержания ТМ в продуктах пчеловодства по мере удаления от промышленных центров. С увеличением расстояния от источника загрязнения от 5 до 45 км содержание Pb в пыльце уменьшается в среднем в 1,2; Cu в 6,1; Zn в 2,2; Cd в 4,0; Mn в 1,24; Fe в 1,4; Ni в 1,5 раза. В меде содержания металлов снижаются соответственно в 3,3; 3,9; 1,2; 1,5; 1,6; 8,7; 1,5 раза. Автор отмечает, что во всех образцах меда, в т. ч. отобранных в зонах, отличающихся высоким насыщением предприятий, содержание ТМ не превышает ПДК, что связывает с изменением состава нектара в процессе переработки его в мед пчелами.

По данным С.А. Пашаяна (2006), из всех компонентов улья ТМ в наибольшей степени накапливаются в воске и меде. Содержание Cu, Pb и Cd в образцах меда было выше, чем в образцах перги, а Pb выше в образцах меда, чем в пчелах. Эти цифры противоречат данным большинства других российских исследователей, по данным которых мед является наиболее чистым компонентом улья. Однако следует отметить, что содержания всех ТМ, указанные автором, в образцах меда находились в пределах диапазона фоновых содержаний, за исключением Zn (Zn – 15,94; Cu – 6,8; Pb – 0,34; Cd – 0,05 мг/кг). Ю. В. Туктарова и Р. Г. Фархутдинов (2010) в одной из проб меда, отобранного на пасеке, расположенной в 300 м от автомагистрали обнаружили превышение ПДК по Pb – $1,25 \pm 0,2$ мг/кг. С учетом того, что отбор образцов проводился через 6 лет после принятия Федерального закона N 34-ФЗ о запрещении производства и оборота этилированного бензина в России от 1 июля

2003 года это очень высокие значения. Тем более что содержания остальных элементов (желез, Zn, Cu, Cd) не превышало нормативов. Е. А. Пшеничная (2010) примерно в это же время, анализируя образцы меда, отобранных в одном из загрязненных регионов РФ (Южный Урал) обнаружили значительное превышение содержания Pb $2,0 \pm 0,1$ мг/кг и аномально высокую концентрацию Cd $10,0 \pm 0,02$ мг/кг. В. В. Соловьевым (2003) была установлена зависимость содержания ТМ в воске от возраста сотов. Однако возраст сотов практически не влиял на содержание ТМ в меде, превышение было обнаружено только для Cu (на 54 % больше в меде из темных сотов, чем из светлых). Не обнаружили превышения ПДК по содержанию Pb в образцах меда, отобранных на территории Краснодарского края Л. В. Морева и А. А. Ефименко (2011), все содержания были очень низкими (в пределах $0,007 - 0,15$ мг/кг), однако авторы отмечают снижение содержаний по мере удаления от автомагистралей.

Данные по содержанию ТМ в пыльце и перге крайне ограничены как по количеству исследований, так и по количеству проанализированных образцов. D. Mogoń et al. (2012) обнаружили превышение содержания Cd, Pb и Zn в образцах пыльцы, отобранных из загрязненных областей в сравнении с образцами из фоновых. М. Н. Харитоновой (2008) было проанализировано содержание десяти ТМ (Zn, Cu, Fe, Ag, Cr, Cd, Pb, Sn, As и Hg) в образцах перги и пыльцевой обножки. Между ними не было обнаружено значимых отличий по содержанию данных элементов. Возможно, это может быть связано с малым количеством образцов, подвергнутых анализу ($n=4$). По данным этого автора, образцы перги, отобранные на пасеках Рязанской области содержали Zn, Cu, Pb и Cd соответственно в следующих количествах (мг/кг): $10,8 \pm 4,98$; $5,5 \pm 1,8$; $3,4 \pm 1,8$; $0,082 \pm 0,018$. По данным Л. А. Осинцевой и В. И. Коркиной (2009) и В. И. Коркиной (2009), содержание Zn, Cu незначительно, а Cd и Pb существенно выше в обножке, чем в перге. Максимальные обнаруженные содержания в образцах, отобранных на пасеках юга Западной Сибири, в т. ч. в водоохраной зоне г. Новосибирска составили для Cu: 14,0-16,0; для Zn: 63,6-67,0; для Cd 0,039-0,21;

для Pb: 0,85 -1,18 (первая цифра-содержание в обножке, вторая-содержание в перге). По данным И. И. Ковальчук (2012), в образцах перги, отобранных на пасеке, расположенной в центре г. Львова были обнаружены следующие содержания элементов: Zn – $53,18 \pm 1,75$; Cu – $5,47 \pm 0,15$; Ni – $0,81 \pm 0,04$; Pb – $2,18 \pm 0,1$; Cd – $0,12 \pm 0,01$. Обнаруженные автором содержания для всех элементов, за исключением Zn, были значительно выше, чем в образцах, отобранных на пасеке, расположенной в 30 км от города.

xxxx

Проведенный анализ литературы позволяет обосновать постановку задач исследования и актуальность темы, связав ее, с одной стороны, с важностью контроля уровня накопления поллютантов биологическими объектами, в том числе насекомыми, а с другой, - с приоритетностью контроля содержания тяжелых металлов, имеющих важное индикативное значение, поскольку они в той или иной степени сопутствуют практически всем промышленным и транспортным выбросам.

Микроэлементы, к которым относятся и тяжелые металлы, в отличие от макроэлементов, содержания которых стабильны и являются эволюционно закрепленными у отдельных видов животных, при наличии геохимической природной аномалии или антропогенного привноса, могут варьировать в значительных пределах и не имеют явного порога содержания (Покаржевский, 1985). Ведущим фактором варьирования в настоящее время стало загрязнение окружающей среды. Наряду с атмосферными выпадениями, длительное применение удобрений и мелиорантов может приводить к изменению микроэлементного состава почв и формированию относительно устойчивых биогеохимических аномалий (Добровольский, 2003). Степень загрязненности территорий с использованием аккумулятивной биоиндикации оценивается на основе сравнения содержаний элементов в различных биосредах с региональным фоновым значением. В настоящее время фоновым уровнем содержания тяжелых металлов является уровень естественного содержания с добавлением металлов

антропогенного происхождения, которое является следствием глобального переноса загрязнений. Понятие фона (нормы) трактуется по-разному. По определению Ю.Е. Саен и др. (1990), фоновое содержание - это среднее содержание химических элементов в природных объектах по данным изучения их естественной вариации (статистических параметров в пределах однородного в ландшафтно-геохимическом отношении участка). В качестве фоновой предлагается использовать ту концентрацию, которая рассчитывается из множества данных как средняя, без учета значений, превышающих медиану в два и более раза, чтобы исключить значения с ярко выраженным признаком локального загрязнения. Однако чаще всего в качестве нормы применяется диапазон, равный двум стандартным отклонениям. Поскольку этот диапазон охватывает практически всю выборку (95%), выход за его пределы диагностируется как проявление поражения (Безель, 2006). Однако это применимо только к величинам, имеющим нормальное распределение. Л.Г. Бязров (2002) предлагает различать понятия фонового и базового значений. За базовый уровень содержания автор рекомендует принимать среднюю величину выборки со всей исследуемой территории, статистическая вероятность которой 95%. Проблема оценки уровня загрязнения экосистем методом апимониторинга заключается в отсутствии достаточного количества данных, полученных с использованием унифицированных методик, по фоновым содержаниям ТМ в организме пчел. Поэтому результаты отдельных авторов сравниваются только с собственными данными, причем общее количество проб в каждом исследовании не превышает пятидесяти, а в большинстве исследований оно значительно меньше. При этом не учитывается, что кроме антропогенного загрязнения, на накопление тяжелых металлов в организме беспозвоночных организмов влияют и другие факторы.

Интервал коэффициента вариации для значений содержания ТМ в беспозвоночных организмах одного вида, отобранных из однотипного местообитания, составляет 11-17 % (Покаржевский, 1985). Очевидно, что,

несмотря на то, что различные породы пчел (расы, подвиды) представляют собой модификации в пределах одного вида *Apis mellifera* L. содержание элементов в их организме будет различаться. По данным С.А. Пашаян (2012), количество Zn в организме пчел среднерусской породы достоверно выше, чем в организме пчел карпатской породы. Не было обнаружено статистически значимых различий в содержании Pb между этими породами, тем не менее, его содержание в среднерусских пчелах было в 1,37 раза выше, чем в карпатских (Пашаян, 2012). В. Raeymaekers (2006) показано, что кроме атмосферного пути поступления контаминантов в нектар, имеет место и почвенное загрязнение. M. Korosec et al. (2013) обнаружили статистически значимую взаимосвязь между содержанием K, Mn, Fe, Zn, Rb в почве, тканях растений, нектаре и меде. L. Leita et al. (1996) обнаружили линейную зависимость между содержанием Cd в цветах клевера и клеверном меде ($r=0,85$; $R < 0,01$), что свидетельствует о возможности контаминации корма пчел тяжелыми металлами в системе почва – растение – нектар, пыльца. Содержание ТМ в корме пчел (меде и пыльце) зависит от вида растений, с которых они были собраны. По данным В. И. Коркиной (2009), влияние этого фактора на содержание ТМ в пыльцевой обножке оказывается более значимым, чем влияние различий в местообитании (доля влияния этого фактора варьирует от 67 до 96 % в зависимости от элемента (Cu, Zn, Pb, Cd)), в то время как доля влияния места (района) отбора проб составляет всего 15 – 41%. Исследованиями, проведенными в Швейцарском центре исследования меда (Bogdanov et al., 2007) были установлено наличие значимых отличий в содержании восьми элементов (Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn, Mn, Fe) в образцах меда, относящихся к девяти ботаническим типам. И если принадлежность пчел к одной породе при организации мониторинговой сети из ульев можно отследить, то влияние геохимии почв и ботанического происхождения корма при традиционном подходе (сравнения содержаний в образцах из фоновых и контролируемых местообитаний) учесть невозможно. По мнению геохимиков (Ковальский, 1974), фоновые величины отражают отсутствие аномалии, поэтому они не всегда

эквивалентны низким значениям содержания элемента, то есть низкое содержание элемента в образце может быть обусловлено не отсутствием загрязнения, а естественным низким его содержанием в почве.

Таким образом, аккумуляция в медоносных пчелах определяется целым рядом факторов, которые следует учитывать при оценке уровня загрязнения. Несмотря на то, что показатели накопления ТМ в организме пчел в биоиндикации используются уже порядка двадцати лет, до сих пор не разработано достоверных информативных критериев для оценки уровня загрязнения территорий данным методом, не зависящих от физиологических особенностей организмов, особенностей функционирования пчелиных семей, геохимических аномалий и других факторов. Также до настоящего времени нет единого мнения в отношении возможности использования перги и меда в качестве биоиндикаторов, по-видимому, во многом это связано с сильной вариабельностью обнаруживаемых содержаний в зависимости от ботанического происхождения.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика района исследования

Отбор образцов осуществляли в период с 2008 по 2012 гг. на 42 пасеках РТ (Рисунок 2.1) и прилегающих территорий ПФО (Кировской, Самарской областей и Республики Марий Эл) в районах, различных по уровню техногенного воздействия: в загрязненных районах и в фоновых (условно чистых) районах, удаленных от городов на расстояние более 30 километров и крупных автомагистралей на расстояние более 10 километров. Выбор местоположения контрольных пасек осуществлялся с учетом того, что активный радиус лета пчел составляет в среднем 2-3 км и редко превышает 5 км.



Рисунок 2.1 Карта-схема отбора образцов пчел на территории РТ и некоторых областей ПФО

Исследования по выявлению различий в закономерностях аккумуляции пчелами различных функциональных групп проводили на пасеке в п. Рудник Верхнеуслонского района. Поселок расположен на правом берегу Волги, напротив устья Свияги. Расстояние до Казанского промузла по прямой через Волгу составляет 15 км; до г. Зеленодольск – 14 км; до автомобильной магистрали федерального значения (М7) – 7 км; до трассы Казань - Ульяновск (Р241) – 13 км. Рельеф местности волнисто-равнинный с многочисленными оврагами. От магистрали пасека отделена лиственным лесом с преобладанием липы мелколистной, а также остепненными склонами и сельскохозяйственными полями. Апробация разработанного методического подхода оценки уровня загрязнения атмосферного воздуха проводилась на примере ряда пасек, расположенных в некоторых районах РТ, различающихся по степени загрязнения.

Перечень точек отбора образцов внутриульевых пчел приведен в Таблице 2.1. Четырнадцать точек располагались в фоновых районах на расстоянии не менее 10 км от автострад, железных дорог и не менее 30 км от крупных промышленных центров. Условно-чистыми (фоновыми) их можно считать, поскольку нельзя исключить попадание ТМ, как вследствие глобального загрязнения, так и в связи с переносом воздушных масс от местных источников загрязнения (от промышленных предприятий и автотранспорта) на расстояние более 5 км. Эта цифра была выбрана с учетом того, что радиус активного лета пчел, как правило, не превышает 3 км. Остальные 28 точек располагались в непосредственной близости к автостоадам с интенсивным движением (на расстоянии 3 км и менее) и к крупным промышленным центрам.

Всего было отобрано 53 образца внутриульевых пчел. Число образцов было больше, чем число точек отбора, поскольку из некоторых точек образцы отбирались неоднократно. Из них зимних- 8; летних – 22; осенних-23. Из загрязненных зон – 41; из фоновых зон -12.

Таблица 2.1

Перечень точек отбора образцов внутриульевых пчел на территории РТ
и некоторых областей ПФО

№ точки отбора	Тип *)	Место отбора проб	Район
1	2	3	4
1	Ф	Кунгер	Атнинский
2	Ф	Бимери	Арский
3	Ф	Айбаш	Высокогорский
4	Ф	Инся	Высокогорский
5	Ф	Бишня	Зеленодольский
6	З	Кульсеитово	Казань
7	З	Оки	Казань
8	З	Бутлерова	Казань
9	З	Рудник	Верхнеуслонский
10	Ф	Татарское Бурнашево	Верхнеуслонский
11	Ф	Никольское	Верхнеуслонский
12	Ф	Кызыл-Яр	Верхнеуслонский
13	З	Федоровское	Кайбицкий
14	З	Большие Меми	Верхнеуслонский
15	Ф	Канаш	Верхнеуслонский
16	Ф	Апастово	Апастовский
17	З	Старые Енали	Апастовский
18	З	Богородское	Пестречинский
19	З	Сокуры	Лаишевский
20	З	Бима	Лаишевский
21	Ф	Тетеево	Лаишевский
22	З	Олуяз	Мамадышский
23	З	Черкасово	Елабужский
24	З	Морты	Елабужский
25	З	Старое Гришкино	Менделеевский
26	З	Наб. Челны	Тукаевский
27	Ф	Юхмачи	Алькеевский
28	Ф	Курнали-Амзя	Алексеевский
29	З	Вер. Тат. Майна	Алексеевский
30	Ф	Якушкино	Нурлатский
31	З	Тат. Утяшкино	Ново-Шешминский
32	З	Ст. Елань	Заинский
33	З	Кузайкино	Альметьевский

Продолжение Таблицы 2.1			
1	2	3	4
34	З	Давлят	Альметьевский
35	Ф	Муслюмово	Муслюмовский
36	З	Актюба	Азнакаевский
37	З	Лениногорск	Лениногорский
38	З	Бугульма	Бугульминский
39	З	Исергапово	Бавлинский
40	Ф	Верхняя Фоминовка	Бавлинский
41	З	Богатое	Самарская область
42	З	Ледяйка	Самарская область

Примечание. *) Ф – фоновые зоны; З – загрязненные зоны.

Смешанные образцы пчел (внутриульевых и фуражирующих) отбирались на восемнадцати пасеках РТ (Таблице 2.2). Девять точек располагалось в условно чистых (фоновых) зонах. Остальные девять точек располагались в непосредственной близости к автострадам с интенсивным движением (на расстоянии 3 км и менее) и к крупным промышленным центрам. Всего было отобрано 54 образца пчел (по одной пробе каждой сезонной генерации, таким образом из каждой точки – по три пробы).

Раздельные образцы ульевых и фуражирующих летних пчел отбирались на пасеке, расположенной в окрестностях с. Рудник Верхнеуслонского района РТ. Всего было отобрано 16 образцов пчел.

Для апробации методического подхода раздельные образцы ульевых и фуражирующих летних пчел отбирались на пасеках, расположенных в некоторых районах РТ, различающихся по степени загрязнения (п. Муслюмово (Муслюмовский р-н), п. Тетеево (Лаишевский р-н), п. Бимери (Арский р-н), п. Актюба (Азнакаевский р-н), п. Морты (Елабужский р-н), г. Набережные Челны (Тукаевский р-н), п. Давлят (Альметьевский р-н). Всего было отобрано 14 образцов пчел (7 внутриульевых и 7 фуражирующих).

Образцы сотового меда и перги отбирались на 25 пасеках и соседних областях ПФО. Всего было отобрано 58 образцов меда и 44 образца перги (Рисунок 2.2, Таблица 2.3).

Таблица 2.2

Перечень точек отбора смешанных образцов пчел
(внутриульевых и фуражирующих) на территории РТ и ПФО

№ точки п/п	№ точки отбора	Место отбора проб	Район
1	2	3	4
		загрязненные	
1	38	Бугульма	Бугульминский
2	36	Актюба	Азнакаевский
3	8	Бутлерова	Казань
4	6	Кульсеитово	Казань
5	7	Оки	Казань
6	25	Старое Гришкино	Менделеевский
7	26	Наб. Челны	Тукаевский
8	37	Лениногорск	Лениногорский
9	24	Морты	Елабужский
		фоновые	
10	1	Кунгер	Атнинский
11	12	Кызыл-Яр	Верхнеуслонский
12	3	Айбаш	Высокогорский
13	30	Якушкино	Нурлатский
14	2	Бимери	Арский
15	21	Тетеево	Лаишевский
16	16	Апастово	Апастовский
17	28	Курнали-Амзя	Алексеевский
18	11	Никольское	Верхнеуслонский



Рисунок 2.2 Карта-схема отбора образцов меда и перги на территории РТ и некоторых областей ПФО

Таблица 2.3

Перечень точек отбора образцов меда и перги на территории РТ и некоторых областей ПФО

№ точки отбора	Место отбора проб	Район (область)
1	2	3
1	Ташевка	Верхнеуслонский
2	Дачная	Верхнеуслонский
3	Печищи	Верхнеуслонский
4	Константиновка	Высокогорский
5	Шали	Пестречинский
6	Воронино	Зеленодольский
7	Раифа	Зеленодольский
8	Октябрьский	Зеленодольский
9	Песчаные Ковали	Лаишевский
10	Каипы	Лаишевский

Продолжение Таблицы 2.3

1	2	3
11	Нижнекамск	Нижнекамский
12	Теньки	Камско-Устьинский
13	Нижнее Бишево	Заинский
14	Русский Акташ	Альметьевский
15	Аксубаево	Аксубаевский
16	Каргополь	Алькеевский
17	Арск	Арский
18	Александровка	Сармановский
19	Каргали	Чистопольский
20	Силикатный	Марий Эл
21	Сосновка	Кировская обл
22	Актаныш	Актанышский
23	Буинск	Буинский
24	Елабуга	Елабужский
25	Кукмор	Кукморский

2.2 Материалы и методы исследования

2.2.1 Отбор образцов

На пасеках из колоний медоносных пчел отбирали образцы пчел различных сезонных генераций (зимние, летние, осенние): внутриульевые и смешанные (внутриульевые и фуражирующие), отдельно внутриульевые и фуражирующие летней генерации, а также образцы сотового меда и перги. Каждый образец пчел содержит примерно 100 особей пчел, отобранных из одного улья (колонии) и объединенных после высушивания. Образцы пчел (зимний подмор) отбирались в марте; внутриульевые летние пчелы - в период с июня до конца августа; осенние пчелы с начала сентября до середины ноября. Зимние пчелы собирались со дна улья. Внутриульевые летние пчелы стряхивались с рамки, вынутой из улья в дневные часы, в период интенсивного взятка, когда фуражирующие пчелы находились в поле, что предполагало отбор только внутриульевых пчел. Аналогичным образом происходил отбор осенних пчел. Смешанные образцы летних пчел (внутриульевых и фуражирующих) стряхивались с рамки - в вечерние часы, когда все пчелы

находились в улье. Раздельные образцы внутриульевых и фуражирующих летних пчел отбирались в период с начала июня до начала сентября с двух недельным интервалом. Фуражирующие пчелы собирались у летка во время интенсивного взятка с 12 до 15 часов дня при помощи специального устройства из полиэтилена (Рисунок 2.3). Внутриульевые пчелы стряхивались с рамки, вынутой из улья, в пластиковые пакеты.

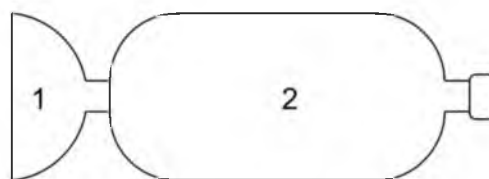


Рисунок 2.3 Устройство для отбора образцов фуражирующих пчел у летка улья (1 – воронка, соединяемая с летком; 2 – емкость для накопления пчел)

При отборе образцов использовались пластиковые пакеты и перчатки. До анализа пчелы хранились в морозильной камере при температуре минус 18°.

Для отбора меда из магазинной рамки, вырезался кусок сота размером 10x10 см. Мед извлекался методом прессования через нейлоновое сито с размером ячеек 0,5x 0,5 мм. Для отбора перги из рамки вырезался кусок сота размером 15x15 см, после чего подвергался замораживанию в течение суток при температуре минус 18°. После этого перга легко отделялась вручную от восковых ячеек. До анализа мед и перга хранился в плотно закрытых полипропиленовых баночках при температуре + 5°С.

2.2.2 Обоснование алгоритма проведения полевых исследований в ходе апимониторинга

Проведенные нами многолетние исследования позволили обосновать алгоритм проведения полевых исследований, включающий в себя три этапа,

последовательно снижающих влияние многочисленных факторов, определяющих аккумуляцию металлов в медоносных пчелах (Рисунок 2.4). Данный алгоритм опробован в пчеловодных хозяйствах на территории РТ и ПФО.

На первом этапе для исследования влияния сезона и места отбора образцов на содержание ТМ в организме пчел предусмотрен отбор образцов внутриульевых пчел трех сезонных генераций из загрязненных и фоновых районов.

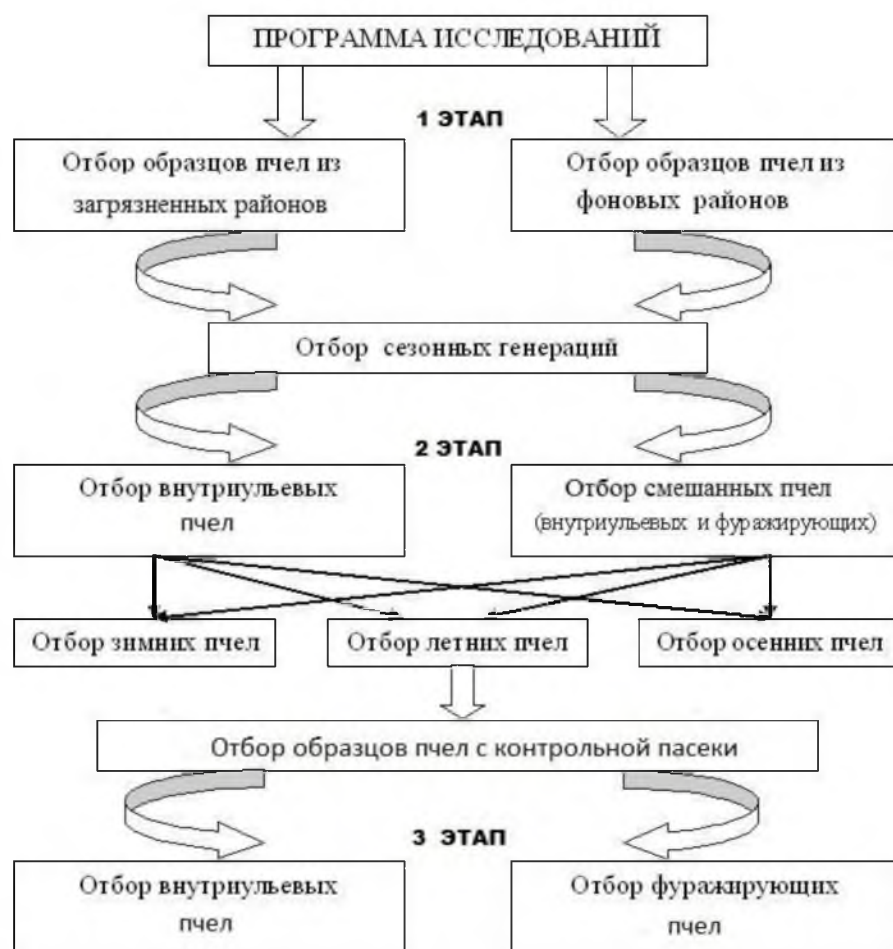


Рисунок 2.4 Алгоритм проведения полевых исследований в ходе апимониторинга

На втором этапе проведения апимониторинга предусмотрен отбор образцов смешанных образцов летней генерации пчел, состоящей из пчел двух функциональных групп (внутриульевых и фуражирующих). Этот этап имеет целью

проявить различия, связанные преимущественно с атмосферным компонентом, поскольку в летнюю генерацию в этом случае входят фуражирующие пчелы, активно контактирующие с воздухом в процессе сбора корма. На предыдущем этапе исследований атмосферный компонент загрязнения учитывался опосредованно – через загрязненный корм (нектар и пыльцу). Третий этап предполагает отбор образцов двух функционально-возрастных групп летней генерации из одного местообитания. Целью данного этапа исследования являлся отдельный анализ содержания ТМ во внутриульевых и фуражирующих пчелах, поскольку можно предположить, что вследствие разницы в физиологии и продолжительности контакта с атмосферным воздухом припасечной зоны эти две группы пчел будут отличаться по содержанию в их организме ТМ.

2.2.3 Методика исследования

Непосредственно перед анализом особи пчел, помещенные в чашки Петри, высушивались до постоянства массы (в сушильном шкафу при температуре $+105^{\circ}\text{C}$). Измельчались на зерновой мельнице в течение 2-3 сек. Подготовку пчел для анализа проводили методом мокрой минерализации по методике А.М. Никанорова и А.В. Жулидова (1991), разработанной для ряда видов беспозвоночных. Для этого в колбу вместимостью 50 мл брали навеску высушенной и измельченной пробы пчел массой 1 г, приливали 5 мл азотной кислоты (HNO_3) и 10 мл хлорной кислоты (HClO_4) ($\rho=1,6 \text{ г/см}^3$). Выдерживаем 20-30 - минут до прекращения вспенивания. Колбы накрываем воронками и ставим на холодную электроплитку, включенную на минимум. Медленно нагревали для спокойного протекания реакции (когда пчелы полностью растворялись, и исчезала пена, увеличивали нагрев до двойки). После прекращения выделения оксидов азота избыток азотной кислоты удаляли повышением температуры раствора. Раствор осторожно выпаривали до начала выделения паров хлорной кислоты (индикатором окончания реакции служит появление внутри колбы паров хлорной кислоты, при этом раствор становится

прозрачным и окраска меняется с желтой на лимонную). При первых признаках парения, колбу снимали с плитки. После завершения реакции раствор охлаждали, добавляли 10 мл дистиллированной воды, фильтровали через бумажный фильтр «Синяя лента» в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили дистиллированной водой до метки.

Минерализацию меда и перги проводили методом сухой минерализации в соответствии с ГОСТ 26929- 86. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов (ГОСТ 26929-86, 1986). Экстракцию после озоления проводили в соответствии с методическими указаниями «Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье» (Методические ..., 1992).

Количественное определение содержания ТМ в образцах проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Analyst 400 фирмы Perkin Elmer с пламенной атомизацией. Предпочтение выбора ААС объясняется тем, что он дает возможность проводить массовое определение широкого круга элементов с высокой производительностью, избирательностью, чувствительностью, точностью и воспроизводимостью в большом диапазоне содержаний. Преимущества ААС подтверждается многолетними примерами его успешного использования во многих областях науки и техники (Хавезов И., Цалев Д., 1983).

В образцах анализировалось содержание девяти микроэлементов, относящихся к группе ТМ: Cd, Pb, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, Mn, Fe. Определение проводили в 3-х кратной повторности. Расчет производился по формуле:

$C = (A * V) / m$, где C – концентрация в образце мг/кг; A - показания прибора в мкг/мл; V - объем аликвоты (разведения), мл; m - навеска образца, г.

Об уровне антропогенной нагрузки судили по данным распределения суммарных выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников в атмосферу РТ по муниципальным районам (Государственный доклад..., 2009) (Приложение 1). При обсуждении полученных результатов использованы

материалы снеговых съемок, выполненные в 2003-2005 годах в отдельных районах РТ (Валетдинов и др., 2006; 2008). Показателем содержания водорастворимых форм тяжелых металлов (Mn, Zn, Cu, Ni и Pb) в атмосферном воздухе районов РТ служила величина суммарного индекса (СИЗ₅) загрязненности снежного покрова территории несколькими (пятью) приоритетными загрязняющими веществами (Cu, Mn, Zn, Ni и Pb). Величина СИЗ₅ является показателем суммарного загрязнения атмосферного воздуха водорастворимыми формами тяжелых металлов и рассчитывается по формуле: $СИЗ_5 = \sum_{i=1}^5 K_i$, где $K_i = C_i/ПДП_i$ (где ПДП_i - предельно-допустимое поступление i-того металла - это количество металла, поступающего на определенную площадь в единицу времени в количествах, образующих содержания, не превышающие установленные ПДК) (Валетдинов и др., 2006; 2008). При обсуждении полученных результатов использованы материалы снеговых съемок, выполненных в 2003-2005 годах в отдельных районах РТ (Валетдинов и др., 2006; 2008).

2.3 Обработка результатов

Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета программ язык R и Statistica 8.0. Гипотеза о нормальном распределении полученных данных содержания ТМ в пчелах проверялась при помощи W критерия Шапиро-Уилка (Shapiro-Wilk W-test), а также критериев Пирсона (Pearson chi-square normality test) и Колмогорова-Смирнова (Lilliefors - Kolmogorov-Smirnov- normality test), в меде и перге дополнительно с помощью тестов Cramer-von Mises, Anderson-Darling и Shapiro-Francia. Нулевая гипотеза состоит в том, что распределение данных соответствуют закону нормальному распределения. В случае, когда W статистика оказывалась значима, гипотеза о нормальном распределении значений переменных отвергалась.

Оценку различий между выборками проводили с использованием непараметрического критерия Вилкоксона-Манна-Уитни (Wilcoxon- Mann-

Whitney U Test). Непараметрические критерии применяются для сравнения двух несвязанных (независимых) выборок и не предполагают нормальности этих выборок. Они применяются в случае отклонений распределения данных от нормального или неизвестного распределения (Гублер, Генкин, 1973). Применяются для сравнения выборок по своим средним тенденциям и позволяет оценить интенсивность сдвигов значений содержаний в типичном направлении по сравнению с интенсивностью сдвигов в нетипичном направлении. Нулевая гипотеза состоит в том, что распределения двух выборок совпадают. Альтернативная гипотеза - одно из распределений смещено от другого в ту или иную сторону. Если критический уровень значимости (P) принимает малые значения (меньше выбранного уровня значимости), нулевая гипотеза отвергается. Для визуализации различий использовался метод главных компонент (РСА). Метод позволяет уменьшить размерность данных, потеряв наименьшее количество информации, то есть многомерную матрицу представить на плоскости (в нашем случае каждая точка расположена в девятимерном пространстве). Неизбежные при этом искажения данных при проекции на плоскость минимизируются путем подбора оптимального расположения координатных осей.

Для выявления зависимостей между изучаемыми параметрами проводили корреляционный анализ с использованием линейных коэффициентов Пирсона (Pearson's correlation coefficient) и коэффициентов парной ранговой корреляции Спирмена (Spearman's rank correlation coefficient). Матрицы с данными ранговой корреляции использовались в методе многомерного шкалирования (Multidimensional scaling (MDS)). Для визуализации различий в распределении ТМ также использовался метод иерархической кластеризации данных.

В процедурах статистического анализа рассчитывался достигнутый уровень значимости (P), при этом критический уровень значимости при проверке статистических гипотез принимался равным 0,05 (Боровиков, 1998; Наглядная статистика..., 2012).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в в организме внутриульевых пчел различных сезонных генераций

Результаты анализа содержания ТМ в образцах пчел, представлены в Приложении 2. Карта отбора образцов и перечень точек отбора приведены в главе 2. Проверка распределения данных на нормальность показала отсутствие нормальности в распределении всех элементов, за исключением Со (Таблица 3.1). Поэтому в дальнейшем, кроме средних значений стандартного отклонения, вычислялось типическое значение (медиана) и, как мера разброса значений, интерквартильный диапазон.

Таблица 3.1

Проверка распределения данных по содержанию ТМ на нормальность

Элемент	Тест Пирсона и	P-value	Тест Колмогорова-Смирнова	P-value
Cd	P 58,9	2,5e-10	D 0,24	2,125e-08
Pb	P 26,8	3,6e-4	D 0,12	0,04
Со	P 3,79	0,80	D 0,07	0,69
Cu	P 19,6	0,006	D 0,167	0,002
Ni	P 18,1	0,01	D 0,178	7,348e-4
Zn	P 14,7	0,04	D 0,16	0,001
Cr	P 51,7	6,6e-09	D 0,24	3,9e-08
Mn	P 30,9	6,3e-05	D 0,19	4,9e-05
Fe	P 13,2	0,07	D 0,13	0,04

Примечание. Выделены элементы с нормальным распределением

Особи летней генерации живут в пределах полутора месяцев и состоят из двух основных функционально-возрастных групп: внутриульевых и фуражирующих. В зависимости от потребностей пчелиной семьи особи, принадлежащие к разным

группам, могут взаимно заменять друг друга. Эти группы отличаются друг от друга по возрасту, видам выполняемых работ в соответствии с разделением функций внутри пчелиной семьи, составу потребляемого корма и степени контакта с атмосферным воздухом. Контаминанты могут поступать в организм летних пчел не только с кормом (нектаром и пыльцой), но и попадать внутрь организма при вдыхании загрязненного воздуха во время фуражирования, а также адсорбироваться на поверхности тела. Способность к адсорбции загрязняющих веществ, содержащихся в аэрозолях воздуха, в значительной степени связана с тем, что тело пчел, покрытое разветвленными волосками, несет на себе слабый отрицательный заряд электричества. Благодаря высокой летной активности, пчелы, собирающие корм, контактируют с большой территорией вокруг улья и интенсивно накапливают контаминанты из окружающей среды. Оказавшись в теле пчелы, они частично удаляются с экскрементами и частично аккумулируются в структурах тела насекомого.

Осеннее поколение пчел по своей физиологии принципиально отличается от летнего. В этот период увеличивается количество сухого вещества в теле, азотистых веществ, резервного жира и гликогена, а количество общей воды снижается. В конце лета происходят изменения состояния внутренних органов: гипофарингеальных желез, жирового тела и яичников. Так, у пчел осенней генерации жировое тело развито в 2-2,5 раза сильнее, чем у пчел летней генерации. Имеется прямая корреляционная связь между продолжительностью жизни и степенью развития жирового тела. По данным В. Р. Туктарова и З. Б. Ишмеевой (2005), жировое тело у молодых пчел, как летом, так и осенью, примерно одинаковое. Однако с возрастом у пчел выявляются существенные различия в степени развития этого органа. У пчел летнего поколения в 9-12-дневном возрасте имеет место дегенерация жирового тела до 2,6-2,8 балла (по шкале А. Маурицио). В отличие от летних у пчел осеннего поколения установлено постепенное увеличение степени развития жирового тела. В ноябре практически не встречаются пчелы со степенями развития жирового тела 2-2,5 балла, при этом 3,5 балла достигает до

41% от общего количества исследуемых пчел. В декабре развитие жирового тела у большинства пчёл отмечается на уровне 4-4,5 балла (34,9%) и более.

Физиологические изменения внутренних органов осенних пчел и увеличение продолжительности жизни обуславливаются, с одной стороны, усиленным питанием пергой, что способствует накоплению в их теле резервных питательных веществ, и с другой — с полным отсутствием или наличием небольшого количества расплода, который ими выкармливается. Эти пчелы не участвуют в сборе корма и его переработке.

В средней полосе России процесс формирования физиологически молодых осенних пчел протекает в августе – сентябре. Продолжительность жизни идущих на зимовку пчел наивысшая и составляет 5-7 месяцев.

Зимние пчелы характеризуются пониженным обменом веществ и экономным расходованием корма (летная активность в их жизни отсутствует). В течение зимнего периода они питаются медом, который по сравнению с пергой значительно лучше усваивается, что предотвращает переполнение кишечника каловыми массами. Специфической особенностью зимних пчел является накопление в ректуме непереваренных остатков. Их количество может достигать половины массы пчелы. Имеется ряд работ, свидетельствующих о том, что ТМ накапливаются преимущественно в жировом теле и ректуме пчел (Raes et al., 1987,1992; Железкова и др., 2002; Zhelyazkova et al., 2004; Еськов и др., 2008).

Рассмотренные физиологические особенности пчел имеют непосредственное отношение к разработке методики аккумуляционной индикации. Учитывая вышеизложенное, можно было предположить, что содержание ТМ в осенних пчелах будет выше, чем в летних, а в зимних выше, чем в осенних. Результаты проверки данного предположения с использованием непараметрического критерия Вилкоксона (W) представлены в Таблице 3.2. Полученные нами данные обнаружили различия между категориями зимних и летне-осенних пчел по четырем из девяти элементов (для Cu, Ni, Zn и Mn), ($P \leq 5$

%). Однако не было выявлено значимых отличий ни по одному из элементов между летними и осенними пчелами.

Таблица 3.2

Проверка достоверности различий между содержанием ТМ в организме пчел различных временных генераций по критерию Вилкоксона
(n- число образцов, выделены значимые отличия)

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
	Среднее арифметическое значение \pm SD								
Зима n=8	0,23 \pm 0,14	1,90 \pm 1,18	0,84 \pm 0,66	20,8 \pm 5,3	1,03 \pm 0,38	117,3 \pm 16,8	1,23 \pm 1,35	71,8 \pm 42,2	211,6 \pm 117,4
Лето- осень n=45	0,20 \pm 0,21	1,43 \pm 1,17	0,88 \pm 0,43	16,4 \pm 4,3	0,50 \pm 0,48	97,6 \pm 51,4	0,55 \pm 0,77	47,6 \pm 50,3	208,2 \pm 139,8
	Критический уровень значимости (P-value)								
	0,15	0,31	0,71	0,04	0,00025	0,018	0,14	0,024	0,93
	Среднее арифметическое значение \pm SD								
Лето n=22	0,19 \pm 0,21	1,38 \pm 1,26	0,90 \pm 0,50	16,1 \pm 4,1	0,52 \pm 0,46	93,2 \pm 51,3	0,46 \pm 0,73	45,9 \pm 50,4	220,7 \pm 114,7
Осень n=23	0,24 \pm 0,16	1,57 \pm 1,23	0,82 \pm 0,40	17,1 \pm 4,9	0,44 \pm 0,25	108,6 \pm 31,5	0,77 \pm 0,80	51,9 \pm 30,5	177,5 \pm 134,2
	Критический уровень значимости (P-value)								
	0,12	0,63	0,61	0,67	0,65	0,055	0,18	0,56	0,45

Возможно, это связано с тем, что в течение годового цикла развития пчелиной семьи у пчел наблюдается два максимума в состоянии жирового тела. Первый отмечается у пчел летом перед наступлением главного взятка и второй — осенью при формировании зимующих пчел.

Визуализация различий между сезонными генерациями пчел представлена на Рисунке 3.1. Нормирование данных - по параметру стандартное отклонение. Образцы зимних пчел расположены в основном по периферии правее основного кластера, состоящего из летних и осенних образцов. Летние пчелы образуют более компактную группировку, чем осенние, однако критерий Вилкоксона не

обнаружил между ними различий. Очевидно, что необходим повторный отбор образцов большего количества образцов для того, чтобы сделать окончательные выводы о наличии различий между пчелами летних и осенних генераций.

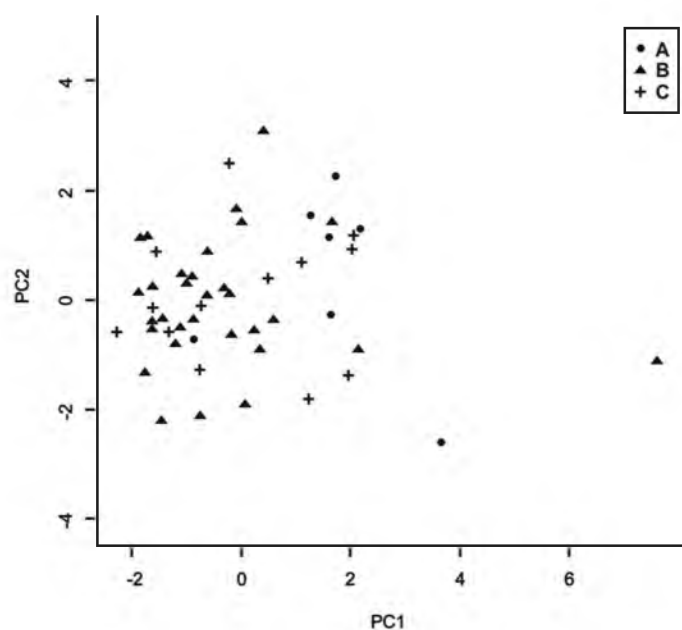


Рисунок 3.1 Визуализация различий между сезонными

генерациями пчел:

- – зимние пчелы (А),
- ▲ – летние пчелы (В),
- + – осенние пчелы (С).

Данные статистического анализа для общей выборки пчел представлены в Таблице 3.3. В качестве типической характеристики центра распределения использовали не только среднее значение содержаний, но и медиану, поскольку на среднее значение оказывают значительное влияние содержания, расположенные на большом расстоянии от основного распределения, в частности от интерквартильного диапазона. Медиана, как характеристика центра распределения наиболее корректно характеризует качественную сторону выборочной совокупности. В объединенной выборке среднее значение больше медианы для C_g в 1,7, для остальных это превышение составляет 1,2-1,4 раза. Аномальные значения можно разделить на умеренные (outliers) и экстремальные (extremes). К умеренным выбросам относятся значения, превышающие на $1,5 \cdot IQR$ и более 3-ий квартиль (верхнюю границу интерквартильного диапазона).

Таблица 3.3

Содержание ТМ в общей выборке пчел,
независимо от сезона и места отбора образцов (n=53)

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Min	0,03	0,03	0,01	7,9	0,13	46,5	0,01	12,3	11,7
Max	0,89	5,00	2,06	29,0	2,44	310,3	3,91	251,7	641,2
M	0,21	1,60	0,87	17,0	0,58	100,6	0,80	51,3	208,5
σ	0,86	0,76	0,55	0,3	0,72	0,4	1,18	0,8	0,6
V	86%	76%	55%	28%	72%	40%	118%	82%	58%
Me	0,15	1,39	0,95	16,7	0,46	96,7	0,48	38,9	180,3
M/Me	1,35	1,15	0,92	1,02	1,26	1,04	1,67	1,32	1,16
1 кв.	0,12	0,63	0,54	13,4	0,28	72,4	0,27	26,7	135,3
3 кв.	0,22	2,79	1,21	20,3	0,70	114,9	0,88	63,3	249,1
IQR	0,11	2,16	0,67	6,8	0,42	42,5	0,61	36,6	113,7
outliers	0,38	6,04	2,22	30,6	1,33	178,6	1,80	118,2	419,8
extrem	0,54	9,28	3,23	40,8	1,96	242,3	2,72	173,2	590,4
IQR/ Me	0,69	1,55	0,71	0,41	0,92	0,44	1,28	0,94	0,63

Примечание. Min, Max - минимальное и максимальное значение; M – среднее арифметическое значение; σ – стандартное отклонение; Me – медиана; V – коэффициент вариации); 1 кв. – 1 квартиль; 3 кв. – 3 квартиль; IQR – интерквартильный диапазон; outliers, extremes - аномальные значения (умеренные и экстремальные выбросы); n-число образцов.

К экстремальным выбросам относятся значения, превышающие на $3 \cdot IQR$ и более 3-ий квартиль. Аномальные значения (умеренные+экстремальные) зафиксированы для Cd в 6-ти точках (2+4); для Cr в 6-ти (3+3); для Ni в 3-х (2+1); для Fe в 3-х (2+1); для Mn в 2-х; для Zn в 1-ой. Для Cu и Co среднее равно медиане и не отмечено аномальных значений. Также не отмечено аномальных значений для Pb. Между тем, для Pb обнаруживается наибольший разброс данных по сравнению с другими элементами. Соотношение интерквартильного диапазона к медиане составляет 1,55, в то время как для всех других не

превышает единицы, за исключением Cr (1,28). Наименьший разброс обнаруживают Cu и Zn (0,4).

Аномальные значения для объединенной выборки отмечаются во всех временных категориях пчел. В зимних пчелах: по никелю (2 пробы); по Cr (3 пробы); по Mn (1 проба); и по Cd (1 проба). Таким образом, всего - по четырем элементам в семи образцах при общем количестве зимних образцов $n=8$. В летних пчелах: по Cd (2 пробы); по железу (3 пробы); по Zn (1 проба); по Cr (1 проба). Таким образом, всего - по четырем элементам в семи образцах при общем количестве летних образцов $n=23$. В осенних образцах: по Cd (3 пробы); по Cr (1 проба). Таким образом, всего – по двум элементам в четырех образцах при общем количестве осенних образцов $n=22$. Общими элементами, для которых были отмечены аномальные значения, для всех временных категорий являются Cd и Cr.

Для группы летне-осенних пчел, внутри которой не было обнаружено значимых отличий в содержании проведено сравнение между выборками из загрязненных и фоновых районов (Таблица 3.4, Рисунок. 3.11).

В летне-осенней выборке пчел среднее выше медианы для Cr в 1,5 раза, для Cd и Mn в 1,4 раза, для остальных не превышает единицы, за исключением Ni (1,2 раза). Самый большой разброс обнаруживает, как и в общей выборке, Pb. Соотношение интерквартильного диапазона и медианы составляет 1,43, в то время как для других не превышает единицы. Наименьший разброс обнаруживают Zn и Cu (0,4).

Аномальные значения (умеренные+экстремальные) зафиксированы для Cd в 4-образцах (1+3). Это пробы из п. Рудник, Богатое и Муслумово. Для Cr в 4-х образцах (2+2): 2-х из п. Рудник и п. Давлят и Олуяз. Для Ni – в 1-ой пробе из п. Рудник. Для Zn в 2-х образцах: г. Казань и г. Лениногорск. Для Mn – в 3-х образцах (2+1): п. Канаш и п. Рудник.

Таблица 3.4

Содержание ТМ в летне-осенней выборке пчел,
независимо от места отбора образцов (n= 45)

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Min	0,03	0,03	0,00	7,9	0,13	46,5	0,01	12,3	11,7
Max	0,89	5,00	1,79	26,3	2,44	310,3	3,57	251,7	641,2
M	0,20	1,54	0,88	16,4	0,50	97,6	0,70	47,6	208,2
1 кв.	0,11	0,57	0,55	13,3	0,28	71,0	0,28	25,3	147,2
3 кв.	0,22	2,55	1,23	19,6	0,65	112,0	0,75	58,7	249,2
Me	0,15	1,38	0,95	14,7	0,41	90,9	0,48	35,1	180,3
M/Me	1,36	1,12	0,93	1,11	1,20	1,07	1,47	1,36	1,15
IQR	0,11	1,97	0,68	6,2	0,37	41,0	0,47	33,4	102,0
outliers	0,39	5,51	2,24	28,9	1,21	173,6	1,45	108,8	402,2
extrem	0,55	8,47	3,26	38,3	1,76	235,1	2,16	158,9	555,1
IQR/ Me	0,74	1,43	0,71	0,42	0,90	0,45	0,98	0,95	0,57

Примечание. Min, Max - минимальное и максимальное значение; M – среднее арифметическое значение; Me – медиана; 1 кв.- 1 квартиль; 3 кв. – 2 квартиль; IQR – интерквартильный диапазон; outliers, extremes - аномальные значения (умеренные и экстремальные выбросы); n- число образцов.

Для Fe в 4-х (3+1): в п. Оки, Бима, Федоровское и Старая Елань. Все эти точки положены на расстоянии не более 5 относительно промышленных центров и автострад и относятся к загрязненным зонам. В радиусе 3 км от п. Старая Елань, кроме автострады, находится нефтяная вышка. Таким образом, в пробе из п. Рудник обнаружены аномальные значения по четырем металлам (Cd, Ni, Cr, Mn); в остальных – по одному металлу.

Аномальных значений для Cu, Co и Pb не отмечено.

На Рисунках 3.2 - 3.10 представлено графическое изображение результатов статистической обработки данных содержания ТМ в пчелах различных сезонных генераций. Как было указано выше, значимые отличия между зимними и летне-осенними были обнаружены для 4-х элементов: Cu, Ni, Zn, Mn.

Для Cd характерно отсутствие существенных отличий между всеми тремя категориями, близкие значения медиан и интерквартильных диапазонов. Диапазон колебаний отличается незначительно.

Для Pb медиана максимальна в зимних пчелах (в 2 раза превышает значение для летних и в 1,4 раза для зимних), IQR зимних и летних равны и почти в 2 раза превышают осенних. Диапазон колебаний отличается незначительно.

Для Co медианы равны во всех категориях, однако IQR и диапазон колебаний максимален.

Для Cr в отличие от выше рассмотренных элементов является сильное отличие между зимними и летне-осенними пчелами по IQR (в 4 раза больше чем в летних и в 3 раза чем в осенних), несмотря на то что критерий Вилкоксона не показал значимых отличий. Медианы всех категорий, тем не менее, равны.

Для Ni наблюдается закономерность, аналогичная Cr с той разницей, что общий диапазон и медиана зимних пчел существенно выше (медиана выше в 2,5, чем в летних и в 2,2, чем в осенних), по IQR различий нет.

Для Cu медиана зимних пчел в 1,4 раза выше, чем летне-осенних, диапазон выше незначительно, по IQR различий нет.

Для Zn характерным является равенство медианы зимних и осенних и превышение зимних в 1,3 раза. Тем не менее, критерий Вилкоксона обнаружил значимые отличия между этими категориями пчел.

Распределение Mn практически повторяет все характеристики Zn, за исключением того, что совпадают медианы летних и осенних, а зимних выше в 1,6 раза. Для Fe совпадают медианы во всех категориях, IQR отличаются незначительно. Таким образом, в дополнение к различиям, обнаруженных по критерию Вилкоксона, можно говорить с большой долей вероятности о различиях между этими категориями в содержании Cr.

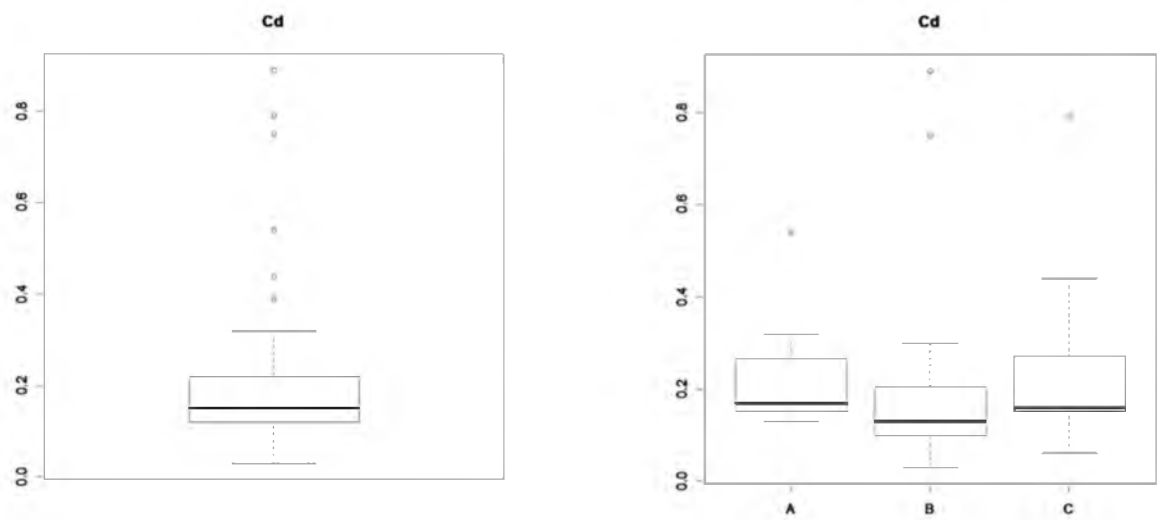


Рисунок 3.2 Графики содержания Cd в образцах пчел. Слева – в общей выборке, справа – по сезонам (полный диапазон колебаний без аномальных выбросов ограничен «усами – whiskers», интерквартильный диапазон между 1 и 2 квартилями – «коробкой – box», умеренные выбросы (outliers) – открытыми кружками, экстремальные выбросы (extremes) – закрытыми кружками, медиана – горизонтальной линией; слева - в объединенной выборке, справа – в зимней (А), летней (В) и осенней (С)).

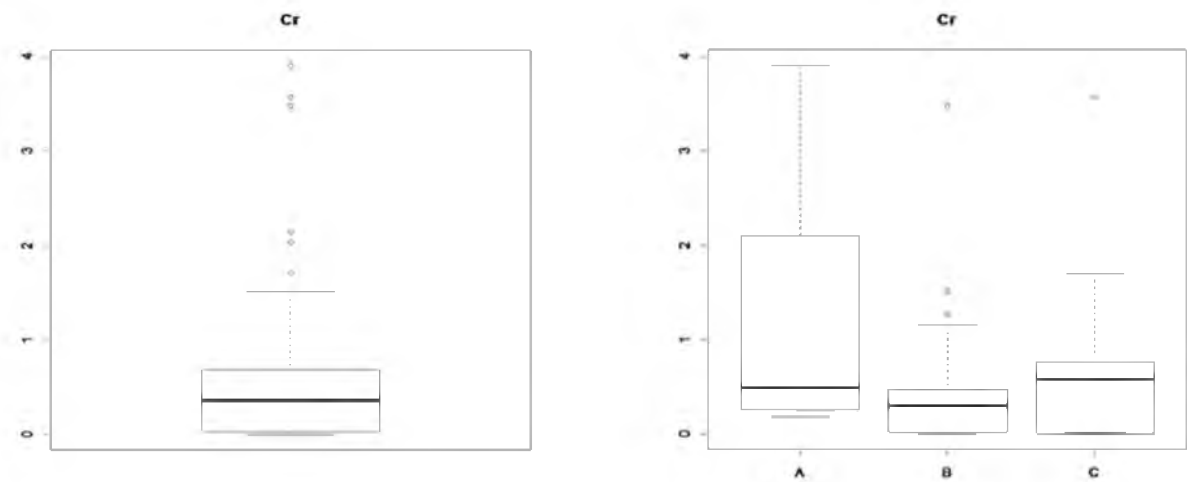


Рисунок 3.3 Графики содержания Cr (обозначения на Рисунке 3.2)

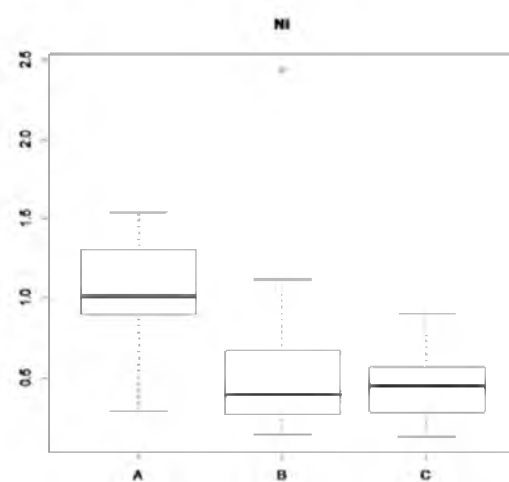
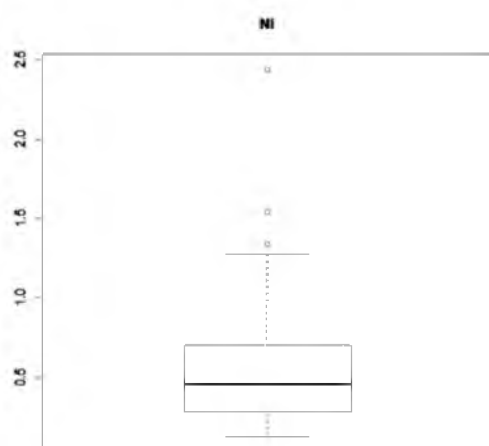


Рисунок 3.4 Графики содержания Ni (обозначения на Рисунке 3.2)

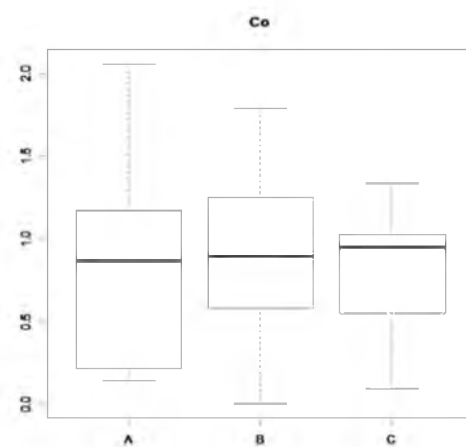
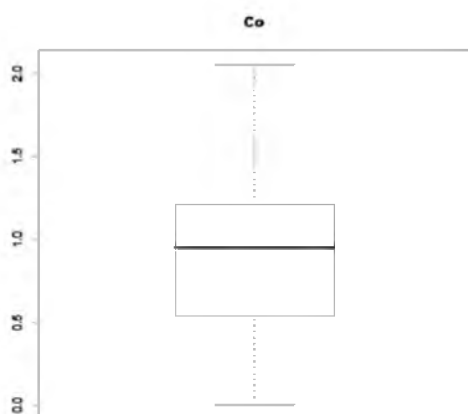


Рисунок 3.5 Графики содержания Co (обозначения рис. на 3.2)

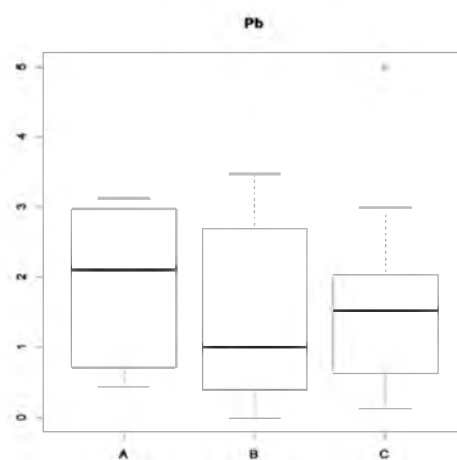
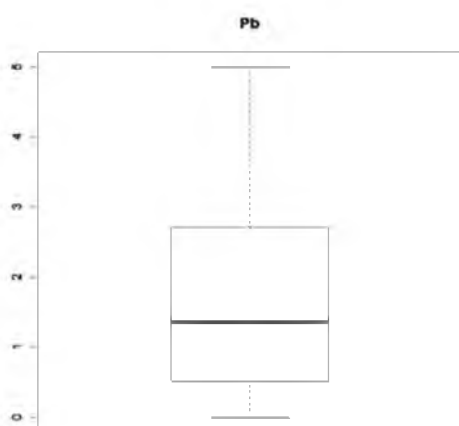


Рисунок 3.6 Графики содержания Pb (обозначения на Рисунке 3.2)

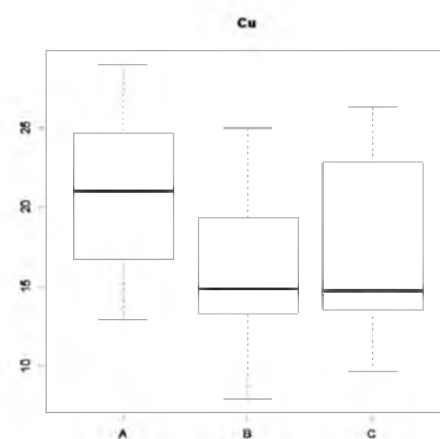
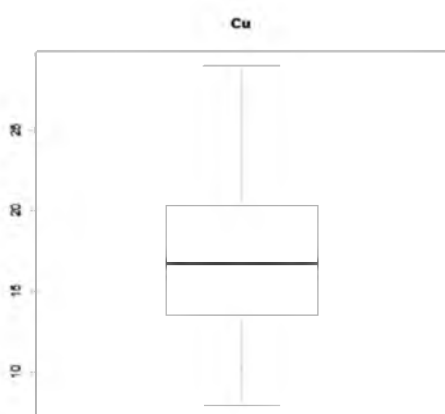


Рисунок 3.7 Графики содержания Cu (обозначения на Рисунке 3.2)

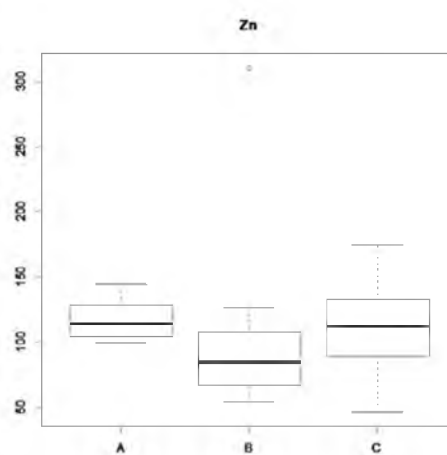
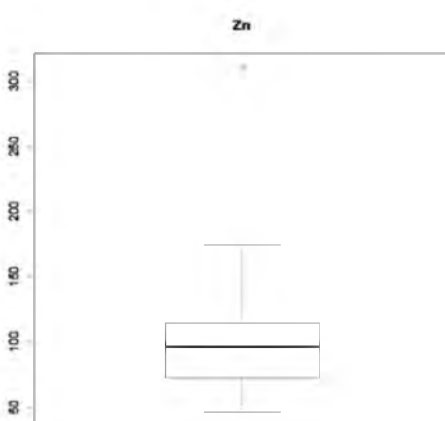


Рисунок 3.8 Графики содержания Zn (обозначения на Рисунке 3.2)

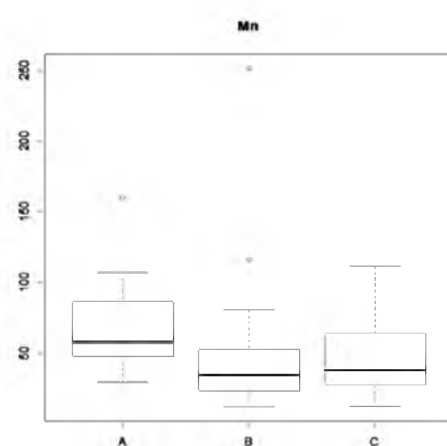
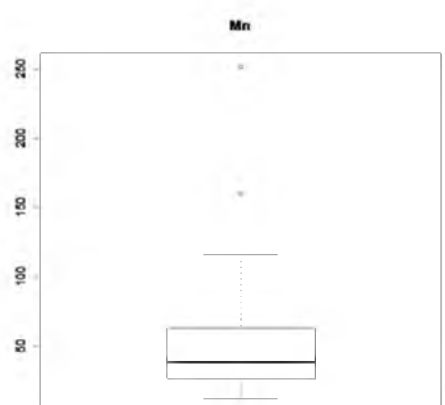


Рисунок 3.9 Графики содержания Mn (обозначения на Рисунке 3.2)

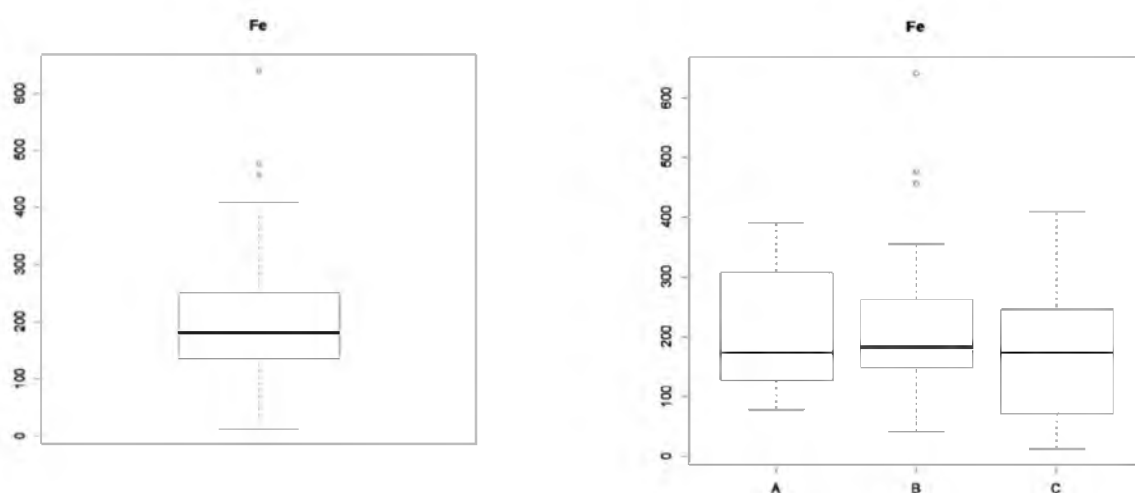


Рисунок 3.10 Графики содержания Fe (обозначения на Рисунке 3.2)

Таблица 3.5

Содержание ТМ (мг/кг сухого вещества) в образцах внутриульевых летне-осенних пчел из фоновых и загрязненных районов РТ и ПФО

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Загрязненные (n=33)									
Max	0,89	5,00	1,79	26,3	2,44	310,4	3,57	251,7	641,2
M± SD	0,23 ±0,21	1,84 ±1,19	0,93 ±0,44	16,6 ±4,8	0,54 ±0,41	104,7 ±46,8	0,81 ±0,86	53,6 ±46,4	215,5 ±129,9
Me	0,16	1,60	0,95	15,4	0,45	96,7	0,48	40,8	180,3
Min	0,03	0,03	0,10	7,9	0,13	54,9	0,01	12,3	27,7
Фоновые (n=12)									
Max	0,22	0,90	1,51	22,3	0,70	107,9	1,00	65,3	355,0
M± SD	0,12 ±0,05	0,43 ±0,32	0,74 ±0,47	15,7 ±3,6	0,37 ±0,17	78,1 ±18,8	0,36 ±0,31	31,1 ±14,2	188,0 ±105,3
Me	0,12	0,43	0,79	14,2	0,28	78,1	0,36	31,1	178,0
Min	0,05	0,11	0,01	9,6	0,21	46,5	0,01	13,1	11,7
Критический уровень значимости (P-value)									
	0,62	0,001	0,24	0,67	0,14	0,021	0,054	0,098	0,62

Примечание. M – среднее арифметическое значение; SD - стандартное отклонение; Me – медиана; Max, Min – максимальное и минимальное значение; выделены значимые отличия; n- число образцов.

Поскольку нами были обнаружены существенные различия в уровне накопления ТМ в организме пчел различных сезонных генераций, для оценки загрязненности исследованных припасечных зон целесообразно использовать более однородную группу летне-осенних пчел, между которыми подобные различия не были выявлены. Результаты проверки различий между содержанием ТМ в образцах, отобранных в фоновых (условно-чистых) и загрязненных зонах, представлены в Таблице 3.5.

Между двумя группами припасечных зон были обнаружены значимые различия по содержанию в образцах пчел Pb, Zn, Cr ($P \leq 5\%$). Наибольшие различия отмечаются в распределении содержаний Pb ($P 0,001$).

Для загрязненных зон медианы первых двух элементов, как наиболее типичные значения, значительно ниже средних арифметических, учитывающих аномальные величины содержаний, что также является доказательством наличия антропогенного привноса.

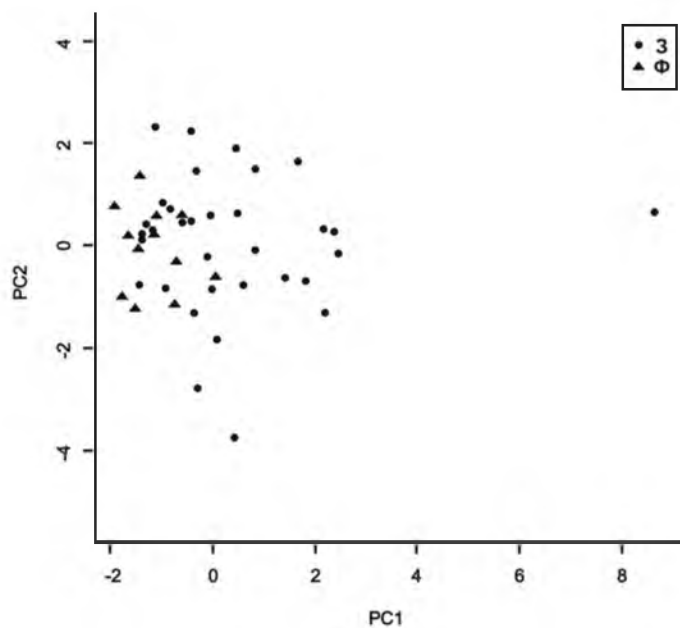


Рисунок 3.11 Визуализация различий между двумя типами местообитаний
 ● – загрязненные (З)
 ▲ – фоновые (Φ)
 Нормирование данных по параметру стандартное отклонение

Визуализация различий между двумя группами местообитаний представлена на Рисунке 3.11. Можно видеть, что фоновые точки образуют более компактный кластер в отличие от загрязненных, которые хаотично разбросаны по площади. Можно сделать вывод, что при сравнении местообитаний по уровню загрязнения следует использовать только более однородную группировку летне-осенних пчел.

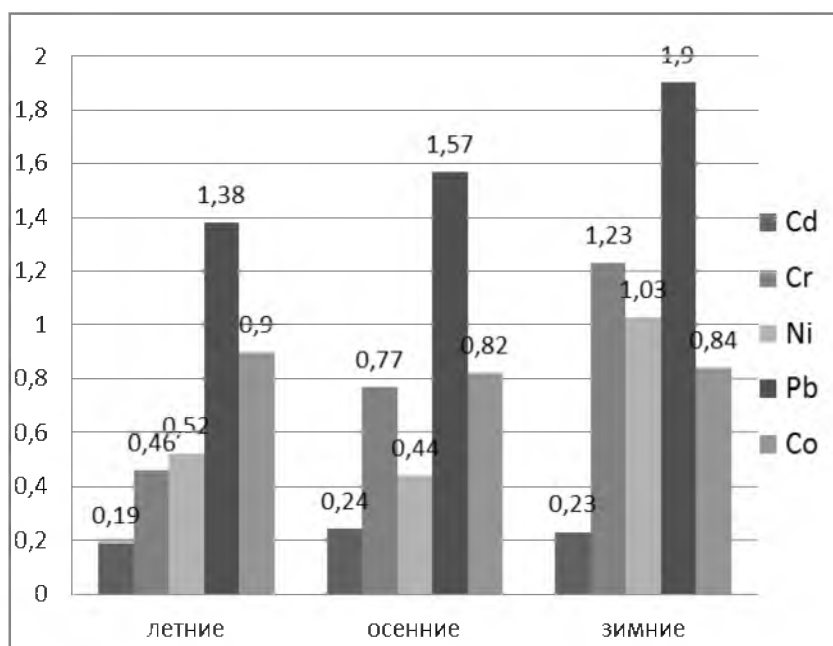


Рисунок 3.12 Гистограммы содержаний ТМ (Cd, Cr, Ni, Pb, Co) в пчелах различных сезонных генераций (по вертикальной оси – среднее содержание, мг/кг сухого вещества).

Анализ гистограмм (Рисунки 3.12, 3.13) средних содержаний ТМ, отобранных в различные сезоны, позволяет сделать следующие выводы:

1. В образцах зимних пчел содержатся максимальные средние содержания всех ТМ, за исключением Co, Cd и Fe.
2. Зимние и осенние пчелы по этому показателю для Cd и Co не отличаются, а содержание Fe максимальное в летних пчелах.

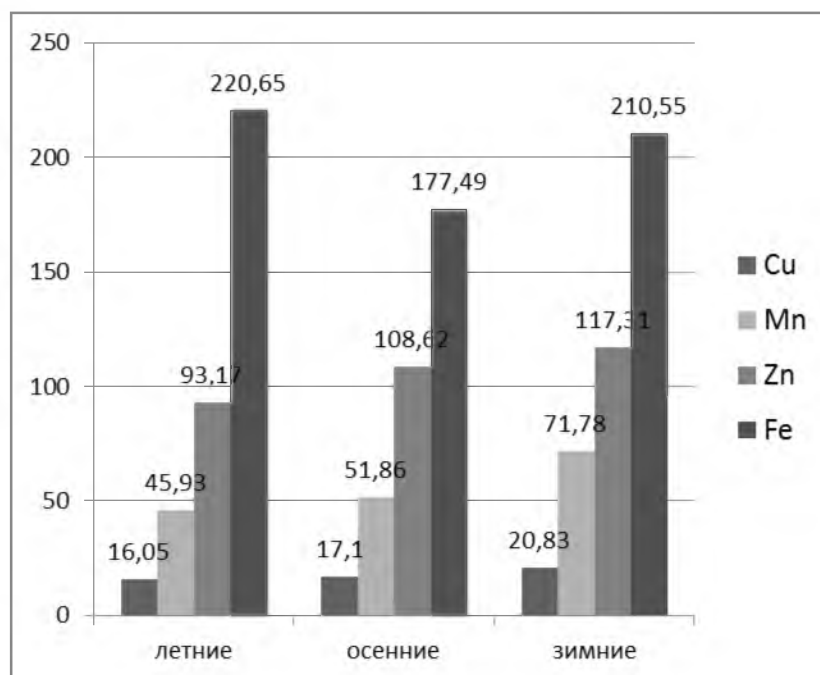


Рисунок 3.13 Гистограммы содержаний ТМ (Cu, Mn, Zn, Fe) в пчелах различных сезонных генераций (по вертикальной оси – среднее содержание, мг/кг сухого вещества).

3. В летних пчелах среднее содержание Cd ниже, а Co выше, чем в двух других категориях.
4. В осенних пчелах выше, чем в летних, среднее содержание большинства ТМ (за исключением Fe, Ni и Co).

Для анализа различий в содержании ТМ в пчелах различных временных генераций наиболее показательным является значения медианы, как наиболее типичные, на которые не оказывают существенного влияния аномальные выбросы (Рисунок 3.14, 3.15). Здесь картина несколько отличается. В зимних пчелах в наибольших концентрациях содержатся Pb, Ni и Mn. В осенних – Cr.

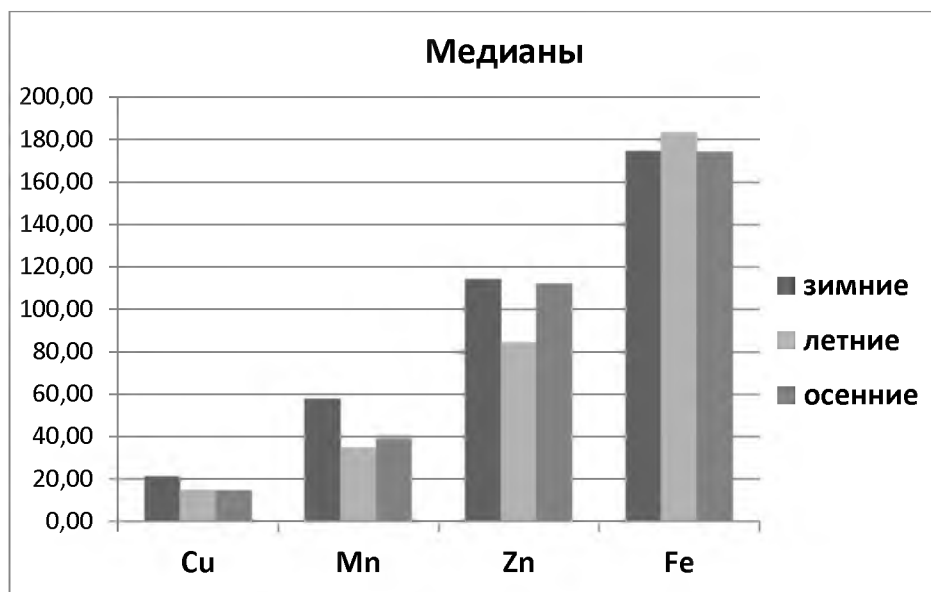


Рисунок 3.14 Гистограммы содержаний ТМ (Cu, Mn, Zn, Fe) в образцах пчел, отобранных в различные временные периоды (по вертикальной оси – медиана содержания, мг/кг сухого вещества).

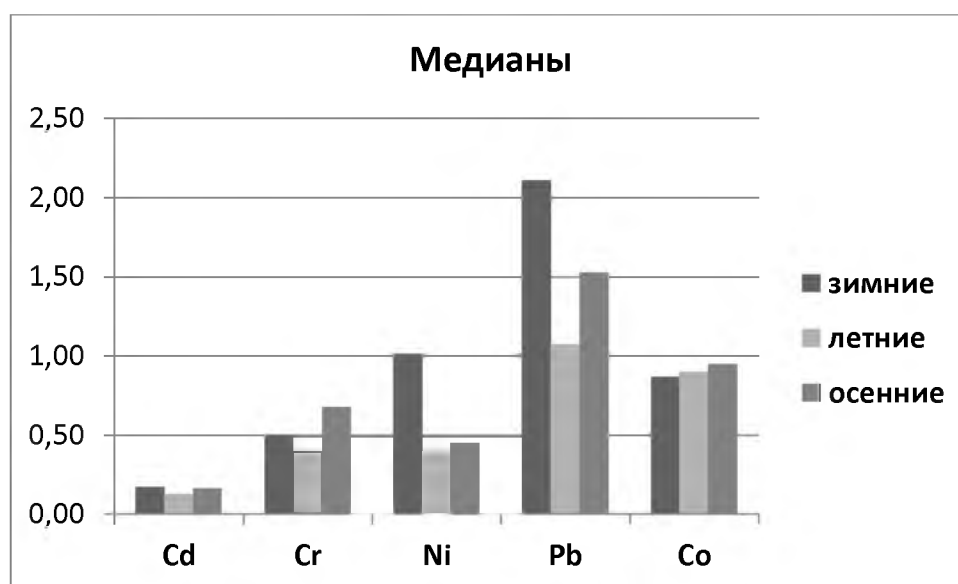


Рисунок 3.15 Гистограммы содержаний ТМ (Cd, Cr, Ni, Pb, Co) мг/кг сухого вещества в образцах пчел, отобранных в различные сезоны (по вертикальной оси – медиана)

Анализ доступных публикаций по теме показал, что данные по содержанию ТМ в пчелах крайне ограничены и касаются в основном четырех элементов: Zn, Cu, Pb и Cd (Таблица 3.6)

Прослеживается общая тенденция: по степени возрастания содержаний элементы располагаются в ряд: Cd<Pb<Cu<Zn. Это соответствует полученным нами результатам. Исключение составляют данные по Cd исследователей из Италии (Conti, Botre, 2001). Содержание Cd в их образцах (в том числе из фоновых районов) значительно превышает содержание Pb и все другие литературные данные по Cd. К сожалению, авторы никак не комментируют этот факт. По данным этих же авторов, содержание Cr в пчелах колеблется от 0,05 мг/кг (в пригородных районах) до 0,116 мг/кг (в центре Рима).

Наши цифры составляют соответственно 0,01 – 3,91 мг/кг, что подтверждает наличие загрязнения хромом в ряде припасечных зон, перечисленных выше. По другим элементам - единичные работы.

По данным Г.В. Ломаева, Н.В. Бондаревой (2003) и Н.В. Бондаревой (2006), которые подробно изучали процессы накопления только одного элемента – Fe, его концентрация в норме в организме пчел составляет 80-174 мг/кг сухого вещества. Наши цифры колеблются в пределах 12 - 642 мг/кг. Гистограмма распределения Fe (Рисунок 3.21) показывает наличие как аномально высоких, так и низких содержаний (в одной пробе осенних пчел (Рудник) - 12 мг/кг, второе минимальное значение – также в осенней пробе (Морты) – составляет 58 мг/кг; максимум – 641 мг/кг и с большим отрывом второй максимум – 476 мг/кг - отмечен для двух образцов летних пчел). Это свидетельствует как о техногенном привносе в летний период, так и о недостатке этого элемента в организме пчел. Поскольку для осенних пчел характерно увеличение размеров жирового тела, содержащего резервные питательные вещества, причиной низких содержаний могут быть геохимические аномалии. Кроме Fe, низкие содержания отмечаются для Zn – 46 мг/кг - в одной пробе осенних пчел (Тат. Бурнашево); для Cu – в двух образцах: осенних - 9,6 мг/кг (Тат. Бурнашево) и летних – 7,9 мг/кг (г.

Лениногорск – Zn в этой пробе, напротив, имеет максимальное значение – 310 мг/кг); для Ni – в двух летних образцах - 0,14 и 0,15 (п. Кузайкино и п. Утяшкино) и в одной осенней - 0,13 мг/кг.

Таблица 3.6

Содержание ТМ в организме медоносных пчел
по данным разных авторов *)

Содержание ТМ, мг/кг сухого вещества, предельные значения и/или среднее значение				автор (год)	страна
Zn	Cu	Pb	Cd		
		1,5 – 80,1	0,3 – 3,8	Höffel (1985)	Германия
8,8 – 204,4	1,73 – 37,68	0,25 – 7,8	0,02 – 1,75	Veleminsk y et al. (1990)	Чехосло вакия
55±11 – 101±14	13±3,1 – 27±8,0	0,27±0,05 – 1,5±0,25	0,03±0,01 – 1,2±0,5	Fakhimza deh, Lodenus (2000)	Финлян дия
$\frac{3 - 677}{57,8}$	$\frac{0,1 - 11,4}{0,9}$	$\frac{0 - 2,3}{0,39}$	$\frac{0 - 0,9}{0,24}$	Еськов и др. (2001)	Удмуртия
$\frac{2 - 78}{39,6}$	$\frac{0,4 - 16,8}{3,0}$	$\frac{0,1 - 6,3}{1,6}$	$\frac{0,04 - 0,42}{0,08}$	Еськов и др. (2001)	Северо- Казахстанс кая область
		0,61 – 1,25	2,87 – 4,23	Conti, Votre (2001)	Италия
$\frac{35,4 - 93,8}{64,6}$	$\frac{28,4 - 70,2}{49,3}$	$\frac{0 - 2,3}{0,39}$	$\frac{0 - 0,9}{0,24}$	Сокольск ий и др. (2004)	Россия, Красная поляна
$\frac{36,2 - 172,4}{74,4}$	$\frac{8,34 - 66,4}{27,7}$	$\frac{0 - 2,3}{0,24}$	$\frac{0 - 0,9}{0,08}$	Русакова и др. (2006)	Россия

Примечание. *) Все цифровые данные получены с использованием метода атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сравнительный анализ различных временных генераций пчел имеется в работах I. Höffel и P. Müller (1983) и M. Veleminsky et al. (1990). I. Höffel и P.

Müller сравнивали содержание Pb и Cd в зимних и летних пчелах и не обнаружили между ними значимых отличий. M. Veleminsky et al. обнаружили, что содержание Zn, Cu, Pb и Cd в зимних пчелах ниже, чем в весенних, летних и осенних пчелах, в связи с чем считают их менее пригодными для целей мониторинга антропогенного загрязнения. Эти данные не соответствуют результатам наших исследований, которые обнаружили отчетливое превышение содержания ТМ в зимних пчелах по четырем позициям, в том числе по свинцу и цинку. Расхождения с результатами, полученными нами, могут быть связаны с тем, что нами анализировались образцы из различных местообитаний и взаимное влияние двух факторов (сезона и места отбора) могло нивелировать друг друга. Наши выводы подтверждают результаты, полученные van der Steen et al. (2012) о большей значимости временных отличий даже в течение небольшого интервала (с июля по сентябрь), нежели различий между местообитаниями.

Основным источником поступления Pb в окружающую среду до недавнего времени был автотранспорт – до 80 % всего антропогенного выброса этого металла. Существенно поступление Pb от горнодобывающей промышленности, выплавки и обработки металлов, производства кислотных аккумуляторов и тепловых электростанций. Согласно Федеральному закону N 34-ФЗ от 22.03.2003 производство и оборот этилированного бензина в России запрещен с 1 июля 2003 года. Тем не менее, в шести образцах пчел были обнаружены высокие содержания данного элемента (более 3 мг/кг), сопоставимые с данными, указанными другими авторами для территорий, непосредственно прилегающих к автострадам с интенсивным движением в период до принятия закона (Лебедев. Мурашова, 2003). Косвенным подтверждением этого могут служить данные о повышенном содержании Pb в почвах (Воскресенский, 2011), а также свидетельствующие о передаче Pb по трофической цепи (Cozmuta et. al., 2012; Еськов и др., 2011; Leita et al., 1996).

По данным O. Lambert et al. (2012), содержание Pb в образцах из Франции составляет (в числителе максимум, в знаменателе – среднеарифметическое и медиана, мг/кг): в сельскохозяйственных районах 0,427/(0,177-0,193); в

пригородах – $1,869/(0,292-0,208)$, то есть превышение составляет по максимальному - в 4,4 раза, по среднему 1,65 раз, по медиане – отличий нет - 1,08. В наших данных по летне-осенним пчелам (Таблица 3.5.) превышение по среднему значению составляет 4,3 раза, по медиане несколько меньше – 3,7 раза. Абсолютные значения из-за различий в пробоподготовке (цитируемые авторы использовали сухую минерализацию в муфельной печи, а в нашем исследовании использовалась кислотную минерализацию) несколько различаются. Тем не менее, полученные значения очень близки: отношение М/Ме в фоновых районах Татарстана – 0,43/0,43 мг/кг; в загрязненных – 1,84/1,60 мг/кг (Таблица 3.5). Таким образом, учитывая, что при сухом озолении цифры в среднем получаются выше, чем при мокром, можно говорить о том, что уровень загрязнения свинцом в исследованных фоновых районах Татарстана значительно выше, чем во Франции, а в загрязненных – близок, но несколько выше. Авторы отмечают, что, несмотря на то, что в последние годы не происходит поступления Pb с выбросами автотранспорта, уровни его содержания в воздухе и воде остаются высокими.

В нашем исследовании повышенным содержанием Pb наряду с пробами пчел из пригородных районов, характеризуются образцы, отобранные в точках, которые удалены от крупных промышленных центров, но расположены на расстоянии менее 3 км от автострад, то есть в радиусе активного лета пчел.

На гистограммах распределения содержаний Pb, Zn и Cr в образцах летне-осенних пчел показана частота встречаемости содержаний от общего количества измерений (Рисунок 3.16 - 3.20). Следует отметить наличие аномальных значений для Zn, Cr, Pb, Cd и Ni.

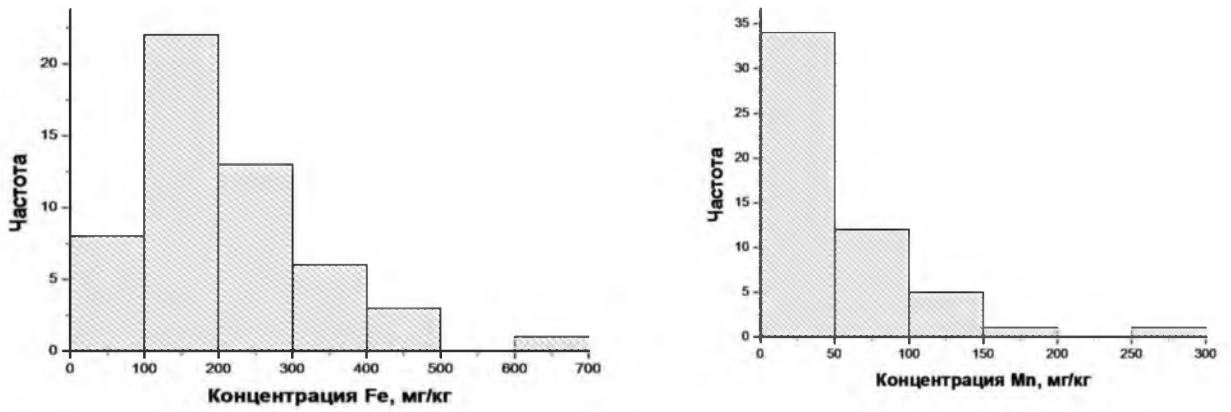


Рисунок 3.16 Распределение содержаний Fe и Mn в образцах пчел

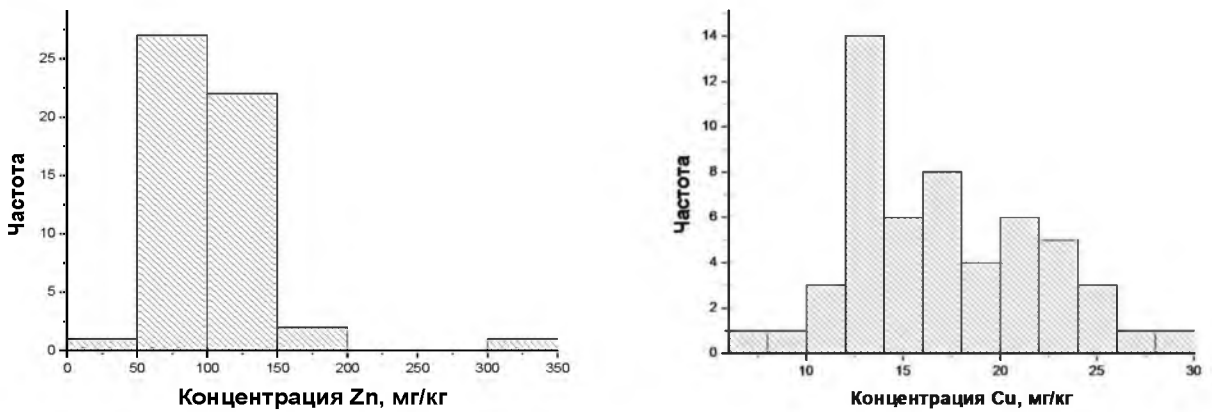


Рисунок 3.17 Распределение содержаний Zn и Cu в образцах пчел

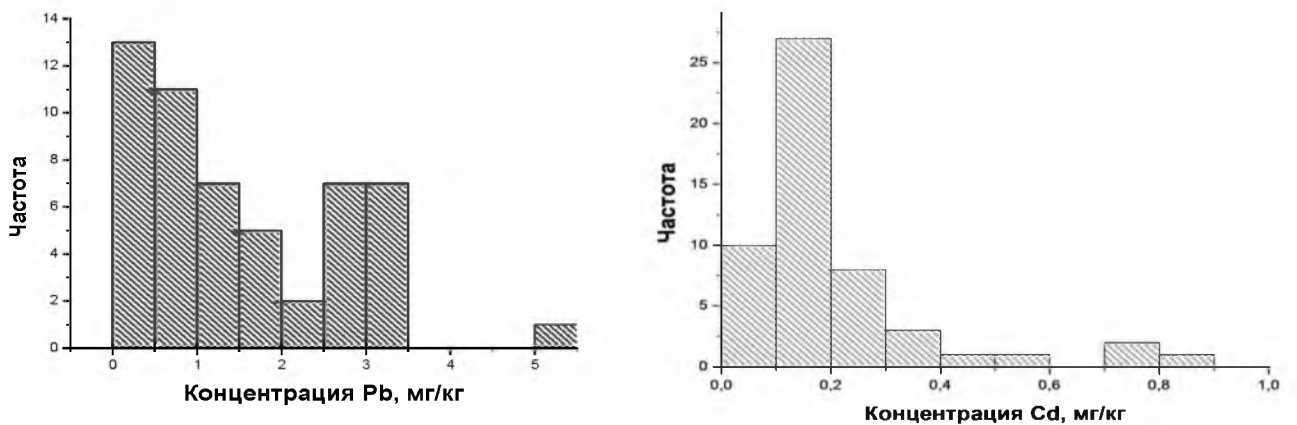


Рисунок 3.18 Распределение содержаний Pb и Cd в образцах пчел

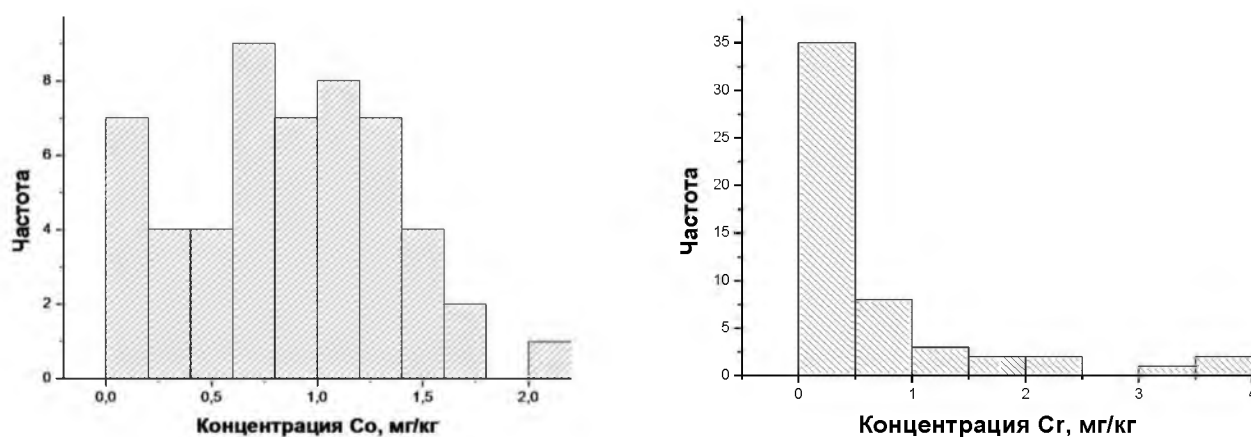


Рисунок 3.19 Распределение содержаний Co и Cr в образцах пчел

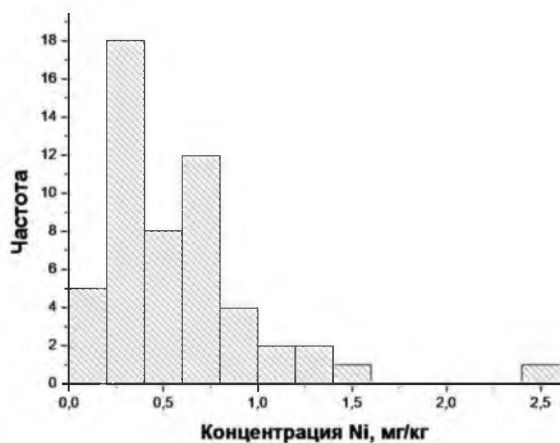


Рисунок 3.20 Распределение содержаний Ni в образцах пчел

Наша методика отбора летне-осенних пчел с рамки, вынутой из улья, во время интенсивного взятка предполагала отбор внутриульевых пчел, потребляющих наряду с нектаром большое количество пыльцы, в отличие от пчел-фуражиров. Как уже отмечалось в разделе 1.6, пыльца в силу целого ряда обстоятельств в большей степени аккумулирует загрязняющие вещества в сравнении с нектаром. Причиной различий в содержании Pb в организме пчел между двумя группами припасечных зон может быть миграция этого элемента по цепочке почва – медоносные растения – пыльца, нектар. Косвенным подтверждением данной гипотезы могут служить результаты анализа почв на содержание ТМ, проведенные в период с 2005 по 2009 год на кафедре экологии Марийского

государственного университета (Воскресенский, 2011), свидетельствующие о сохранении высоких содержаний Pb в почвах из промышленных районов, несмотря на запрет производства и оборота этилированного бензина в России с 1 июля 2003 года согласно Федеральному закону N 34-ФЗ от 22.03.2003. Также Е.К. Еськовым и др. (2011), в работе, опубликованной в 2011 г. было обнаружено двухкратное увеличение содержания Pb в медоносных растениях при уменьшении расстояния до автотрассы Псков - Санкт-Петербург с 10 км до 0,5 км. M.Cozmuta et. al. (2012) обнаружили корреляцию в содержании Pb между отдельными звеньями системы почва – медоносные растения – пчелы – продукты пчеловодства. Описанная (Leita et al., 1996) линейная зависимость между содержанием Cd в цветах клевера и клеверном меде ($r=0,85$; $P < 0,01$) свидетельствует о возможности загрязнения корма пчел ТМ.

В отличие от Pb, Zn и Cr свидетельствуют преимущественно об общем уровне техногенного воздействия на окружающую среду. Из техногенных источников основным загрязнителем окружающей среды цинком является тепловые электростанции, использующие каменный уголь, цветная металлургия и черная металлургия. Основные источники хромсодержащих выбросов - это сжигание угля, производство и переработка феррохромов, изготовление огнеупоров, и производство хромовых сталей. Некоторое количество ТМ привносит сельское хозяйство, где применяются пестициды и минеральные удобрения, в частности суперфосфаты.

Хром, как и Zn, относится к жизненно необходимым микроэлементам, в отличие от Pb, биологическая роль которого в настоящее время не выяснена, хотя он постоянно присутствует в живых организмах. В повышенных концентрациях все эти элементы обладает токсичностью для человека (Pb и Zn, по данным ВОЗ относятся к 1-му классу опасности, Cr к 2-му). Результаты наших исследований с использованием медоносных пчел свидетельствуют об индикаторном значении этих трех элементов для оценки уровня загрязнения территорий. Что касается других исследованных элементов, отличий между пробами пчел по месту отбора не обнаружилось.

К сожалению, из-за небольшого количества проб зимних пчел в нашем исследовании нельзя сделать окончательные выводы о наличии взаимосвязи между содержанием ТМ и местом отбора проб. Тем не менее, максимальные содержания Pb и Cr были обнаружены в пробе зимних пчел из г. Набережные Челны (остальные точки располагались в сельских районах на разном удалении от автострад). Pb и Cr – это те элементы, которые имели индикаторное значение для установления наличия техногенного загрязнения в группе летне-осенних пчел.

Результаты исследований обнаружили наличие статистически значимых отличий в степени аккумуляции некоторых ТМ (Pb, Zn и Cr) медоносными пчелами различных временных генераций в зависимости от сезона отбора проб. Наивысшие содержания в силу особенностей своей физиологии содержали перезимовавшие мертвые пчелы. Отбор проб зимних пчел по сравнению с другими категориями отличается чрезвычайной простотой, он менее травматичен, и для него не нужны специальные приспособления, зимние пчелы могут иметь определенное значение для целей мониторинга, однако следует учитывать следующие обстоятельства:

- 1) в зимний период отсутствует летная активность и контакт с окружающей средой, загрязняющие вещества могут поступать только при питании загрязненным медом;
 - 2) зимующих пчел часто подкармливают сахарным сиропом, что делает невозможным сравнение образцов между собой;
 - 3) они не могут давать информацию за короткий промежуток времени (за месяц и менее), характеризуя загрязнение только опосредованно (через питание медом, собранным в течение сезона лётной активности с апреля по сентябрь).
- Наиболее перспективным для контроля загрязнения территорий тяжелыми металлами представляется использование летних пчел, как наиболее объективно отражающих уровень загрязнения припасечных зон, благодаря активному контакту с атмосферой и другими компонентами окружающей среды. В любом

случае, очевидно, что при оценке загрязнения территорий тяжелыми металлами следует учитывать влияние данного фактора на интерпретацию результатов.

Несмотря на то, что было выявлено однозначное влияние техногенного фактора на содержание во внутриульевых летне-осенних пчелах двух из девяти проанализированных металлов (Pb (P 0,001) и Cr (P 0,05)), этого недостаточно, чтобы сделать вывод о пригодности внутриульевых летне-осенних пчел в качестве объектов для биоиндикации. Однако очевидно, что при использовании показателей накопления в организме пчел для мониторинга необходимо учитывать принадлежность к сезону и сравнивать между собой только однотипные генерации. Наши выводы подтверждают результаты, полученные van der Steen et al. (2012) о большей значимости временных (сезонных) отличий нежели различий между местообитаниями. Поскольку для внутриульевых пчел загрязнение атмосферного воздуха может проявляться лишь опосредованно (через пищу - нектар и пыльцу), то в дальнейшем наши опыты были связаны со смешанными образцами летней генерации пчел, включающей как внутриульевых, так и фуражирующих пчел.

3.2 Содержание тяжелых металлов в в смешанной выборке пчел (внутриульевых и фуражирующих)

На втором этапе исследования касались выявления различий в содержании ТМ в зависимости от сезона с включением в летнюю генерацию наряду с внутриульевыми пчелами (не работающими на сборе корма и практически не покидающими улей) также и фуражирующих пчел (активно контактирующих с атмосферным воздухом и другими компонентами окружающей среды). Поэтому методика отбора образцов летних пчел была изменена. В предыдущем исследовании образцы внутриульевых пчел отбирались из улья в течение всего летнего сезона в дневные часы, когда фуражирующие пчелы находились в поле. В

данном исследовании отбор проводили в вечерние часы, когда все пчелы находились в улье. Кроме того, пчел отбирали в ограниченный период с середины июня до середины июля в период интенсивного взятка. Зимние пчелы отбирались аналогично прежней методике. Если на первом этапе осенние пчелы отбирались в течение длительного периода (с конца сентября до середины ноября), то на втором - только в конце сентября, что позволило сделать выборку пчел более однородной. Перечень точек отбора проб пчел приведен в Таблице 2.2. Результаты анализа содержания ТМ в образцах приведены в Приложении 3.

Проверка распределения полученных данных на нормальность позволяет сделать вывод об отличии более чем половины распределений от нормального (Таблица 3.7), поэтому для дальнейшего анализа использовались методы непараметрической статистики, однако для Cu и Fe дополнительно применялись также и методы параметрической статистики. На Рисунках 3.21, 3.22 в качестве примера показаны гистограммы распределения содержаний Fe (с нормальным) и Cd (отличным от нормального).

Таблица 3.7

Проверка распределения полученных данных на нормальность с использованием критерия Шапиро-Уилка (Shapiro-Wilk W-test)

Элемент		Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
Загрязненные области	SW-W	0.7463	0.9530	0.9656	0.8055	0.8976	0.9258
	p-level	0.0000	0.2538	0.4897	0.0002	0.0118	0.0545
Фоновые области	SW-W	0.9096	0.9192	0.9288	0.9000	0.9473	0.9792
	p-level	0.0224	0.0430	0.0646	0.0134	0.1843	0.8433
Все области	SW-W	0.6858	0.9143	0.9616	0.7678	0.8558	0.9068
	p-level	0.0000	0.0010	0.0810	0.0000	0.0000	0.0005

Примечание. Выделены элементы с нормальным распределением

Таблица 3.8

Оценка различий между тремя независимыми выборками пчел различных сезонных генераций (зимних, летних и осенних) из различных областей при помощи Н-критерия Краскела-Уоллиса

Элемент	Фоновые области		Загрязненные области		Все области	
	Н	Р	Н	Р	Н	Р
Cd	1,6508	0,4381	3,6226	0,1634	5,6314	0,0599
Pb	3,3592	0,1865	3,7957	0,1499	0,5270	0,7684
Cu	1,5661	0,4570	4,7231	0,0943	5,2934	0,0709
Zn	1,8201	0,4025	5,3651	0,0684	8,0759	0,0176
Mn	1,6966	0,4281	3,4427	0,1788	1,3607	0,5064
Fe	2,0423	0,3602	1,8765	0,3913	1,9425	0,3786

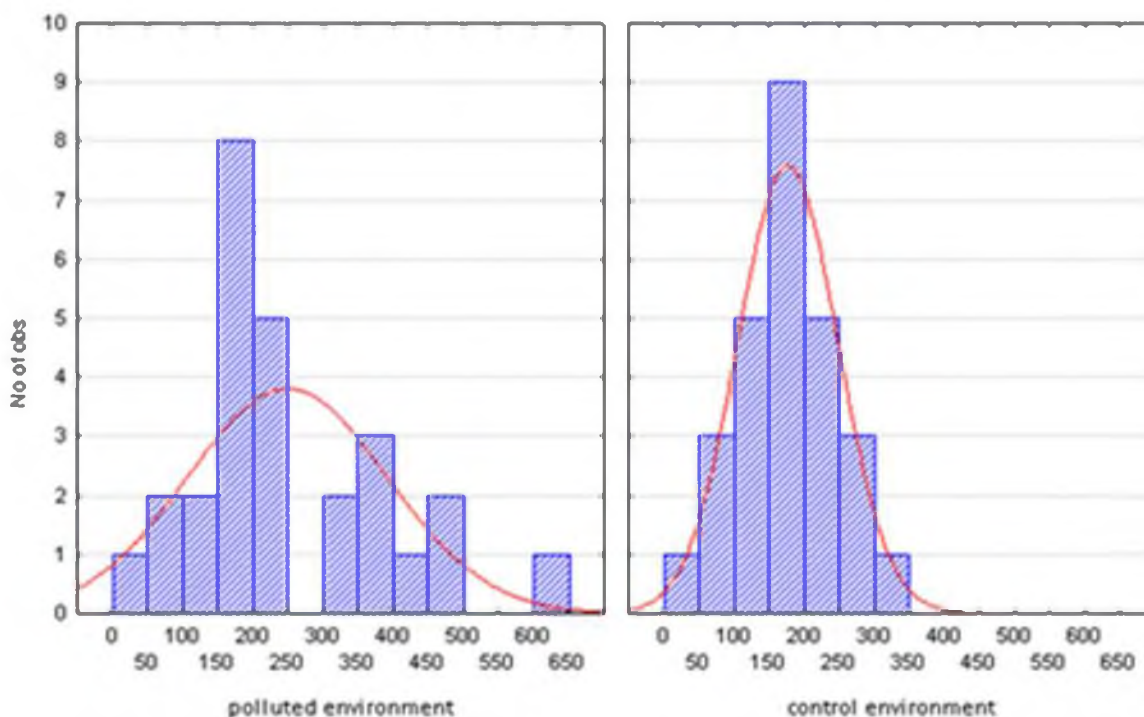


Рисунок 3.21 Гистограммы распределения содержаний Fe в пчелах из загрязненных (слева) и фоновых (справа) местообитаний

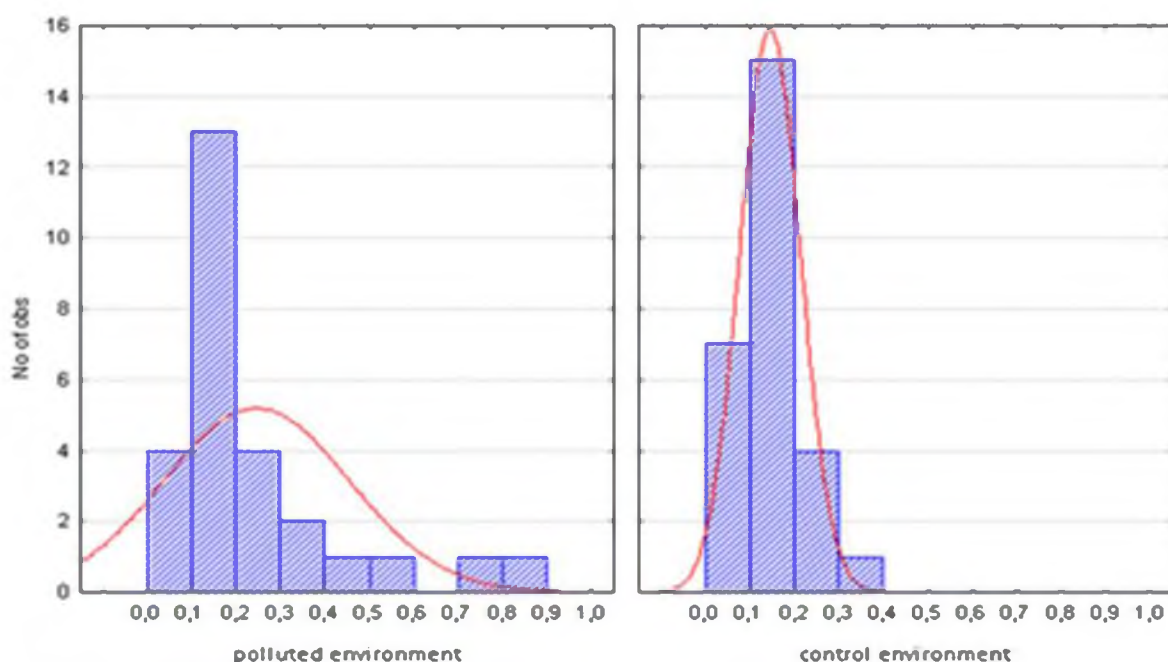


Рисунок 3.22 Гистограммы распределения содержаний Cd в пчелах из загрязненных (слева) и фоновых (справа) местообитаний

Однако для общей выборки данных выявлено статистически значимое отличие по критерию Вилкоксона-Манна-Уитни между зимними и осенними пчелами для Zn, Cu и Cd, при этом для первых двух элементов медиана в зимних образцах оказалась больше в 1,3 раза, для Cd в 1,6 раз соответственно. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении сгруппированных выборок генерации зимних пчел с летне-осенними пчелами (Таблица 3.9). На Рисунке 3.27 представлены графики содержания ТМ в смешанных образцах пчел (внутриульевого и фуражирующего).

В группе образцов из фоновых местообитаний имеются отличия в содержании Cd между зимними и летне-осенними пчелами (медиана почти в 2 раза выше в зимних пчелах, IQR больше в 4 раза). Между летними и осенними различий не обнаружено. Средние арифметические значения во всех трех сезонах не превышают медианы, что свидетельствует об отсутствии техногенного привноса.

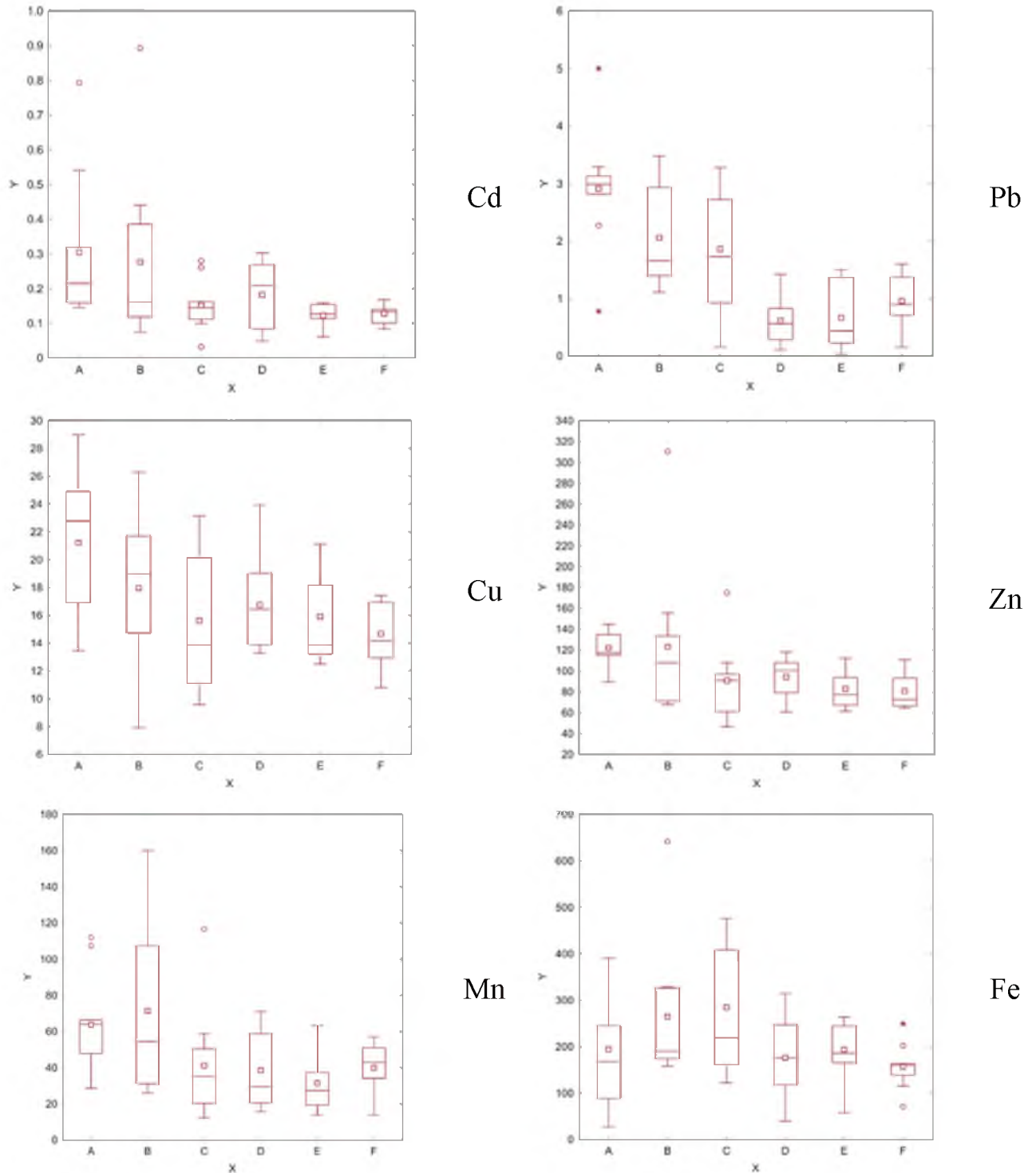


Рисунок 3.23 Графики содержания ТМ в образцах внутриульевых и фуражирующих пчел (А,В,С – загрязненные области, D,E,F – фоновые; А, D - зимние; В,Е – летние; С, F – осенние). Полный диапазон колебаний без аномальных выбросов ограничен «усами – whiskers», интерквартильный диапазон между 1 и 2 квартилями – «коробкой – box», умеренные выбросы (outliers) – открытыми кружками, экстремальные выбросы (extremes) – закрытыми кружками, медиана – горизонтальной линией; среднее значение – кружком внутри бокса.

В группе образцов, отобранных из загрязненных областей, в отличие от фоновой группы, зимние и летние пчелы по диапазону колебаний и IQR существенно превышают осенних пчел (IQR больше в 3 и почти в 6 раз соответственно в зимних и летних). Медианы двух первых генераций значительно ниже средних значений (в 1,4 и 1,7 раза) и только в осенних медианы совпадают.

Таблица 3.9

Содержание ТМ (мг/кг сухого вещества) в смешанных образцах пчел (внутриульевых и фуражирующих) и оценка различий между группами по критерию Вилкоксона-Манна-Уитни

Элемент		Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
A n=18	Me	0,22	1,85	19,0	113,7	48,0	175,7
	IQR	0,14	2,37	9,6	17,8	36,3	150,7
B+C n=36	Me	0,13	1,37	15,1	84,5	38,2	186,2
	IQR	0,05	1,01	6,2	40,4	26,2	92,3
P-value		0,0188	0,4927	0,0417	0,0087	0,2790	0,2553
A n=18	Me	0,21	1,42	17,9	113,1	47,9	172,0
	IQR	0,14	2,37	9,6	17,8	36,3	150,7
C n=18	Me	0,13	1,21	14,1	87,1	40,5	163,1
	IQR	0,06	1,00	4,5	29,7	27,9	92,3
P-value		0,0148	0,6679	0,0268	0,0044	0,2057	0,4477
З n=27	Me	0,16	2,64	18,9	108,0	48,0	204,1
	IQR	0,16	1,65	9,7	59,1	50,6	196,9
Ф n=27	Me	0,13	0,68	14,2	83,2	35,0	165,6
	IQR	0,08	1,02	4,2	37,1	30,4	111,5
P-value		0,0326	0,0000	0,088	0,0144	0,0313	0,0734

Примечание. А - зимние, В - летние, С - осенние; - З - загрязненные области, Ф - фоновые области; Me – медиана; IQR – интерквартильный диапазон; выделены значимые различия; n - число образцов.

Средние арифметические значения и содержания Cd максимальны в образцах зимних и летних пчел из загрязненных зон (в 2 раза превышают это значение для осенних загрязненных и в 1,7 раза (и более) все фоновые категории). IQR максимален в категории летних пчел и превышает этот параметр для

фоновой группы более чем в 6 раз; IQR зимних и осенних пчел из загрязненных зон не превышает значений из фоновых. Для общей выборки данных выявлены значимые отличия в содержании Cd как между зимними и осенними образцами, так и между загрязненными и фоновыми.

Диапазоны колебаний содержаний Pb во всех генерациях фоновой группы близки между собой, однако если в образцах зимних и летних пчел медианы совпадают, то у осенних она выше соответственно в 1,6 и 2,1 раза. IQR совпадает у зимних и осенних и несколько выше у летних. Для группы образцов, отобранных из загрязненных местообитаний, характерным является превышение медианы в зимних пчелах в 1,8 и 1,7 раза по сравнению с летними и осенними. Среднее также выше в зимних пчелах в 1,4 и 1,6 раза соответственно. Медиана равна среднему в зимних и осенних и почти в 2 раза ниже в летних. Особенностью содержания Pb в образцах в сравнении с другими элементами является сильное статистически значимое отличие между образцами из загрязненных и фоновых районов (медиана в зимних загрязненных выше, чем в фоновых в 5,3 раза; в летних в 3,9; в осенних в 1,9).

Для содержаний Cu как в образцах фоновой группы, так и загрязненной, характерно максимальное значение медианы для генерации зимних пчел. В зимних и летних из загрязненных областей медианы выше соответствующих фоновых в 1,4 раза, в осенних равны. IQR во всех генерациях загрязненной группы по относительной величине между собой не отличаются, та же самая закономерность отмечается и для фоновых категорий. IQR загрязненных больше фоновых не более чем в 2 раза. Для общей выборки данных особенностью содержания Cu является наличие значимых отличий между зимними и осенними образцами и отсутствие различий между загрязненными и фоновыми.

В отличие от других элементов, в содержании Zn были обнаружены статистически значимые различия между зимними, летними и осенними пчелами ($P < 0,02$) по критерию Краскела-Уоллиса. Содержание Zn в образцах всех временных генераций фоновой группы имеет сходные диапазоны колебаний,

средние значения, медианы и IQR. Несколько выше медиана у зимних пчел. Содержания в образцах зимних пчел из загрязненных районов расположены в очень компактном диапазоне, что отличает Zn от всех других элементов. Среднее арифметическое существенно выше медианы только в летних загрязненных пчелах. Для общей выборки данных выявлены значимые отличия в содержании Zn как между зимними и осенними образцами, так и между загрязненными и фоновыми.

В фоновой группе образцов содержание Mn характеризуется совпадением медиан зимних и летних генераций, в осенних медиана в 1,5 раза выше, диапазоны колебаний всех генераций сходны, IQR в образцах зимних пчел в 2,3 раза превышает этот показатель для летних и осенних. В загрязненной группе наибольшие отличия от остальных категорий обеих групп обнаруживают летние пчелы (максимальные содержания, самый большой диапазон колебаний и IQR). В зимних пчелах медиана выше чем в фоновых в 2,2 раза (в летних в 2 раза). IQR наибольший в летних пчелах из загрязненных местообитаний (превышает фоновый более чем в 4 раза). Образцы осенних пчел из загрязненных и фоновых областей сходны по основным параметрам.

Содержание Fe в образцах фоновой группы имеет близкие диапазоны колебаний, средние арифметические в этой группе не превышают медианы.

Содержание Fe в образцах фоновой группы имеет близкие диапазоны колебаний, средние арифметические в этой группе не превышают медианы. В образцах из загрязненных районов максимальные содержания обнаружены в осенних пчелах, содержание в зимних пчелах не отличается от содержания в образцах этой генерации из фоновых зон. Отличием содержания Fe от содержаний других элементов являются близкие значения медианы всех генераций и групп. Совпадают попарно медианы в зимних образцах из двух групп и в летних из двух групп. В зимних также совпадает IQR, в летних он в 2 раза больше в загрязненных. В осенних загрязненных медиана несколько выше, чем в фоновых, IQR больше в 3,2 раза.

Таблица 3.10

Оценка различий между независимыми выборками пчел
по критерию Вилкоксона-Манна-Уитни

Элемент	Генерация пчел	N-З	N-Ф	P
Cd	A	9	9	0,2697
	B	9	9	0,1223
	C	9	9	0,5660
	B+C	18	18	0,1639
Pb	A	9	8	0,0011
	B	9	9	0,0023
	C	9	9	0,0703
	B+C	18	18	0,0003
Cu	A	9	9	0,0576
	B	9	9	0,3099
	C	9	9	0,8946
	B+C	18	18	0,3757
Zn	A	9	9	0,0071
	B	9	9	0,2004
	C	9	9	0,8253
	B+C	18	18	0,2172
Mn	A	9	9	0,0703
	B	9	9	0,0380
	C	9	9	0,5078
	B+C	18	18	0,2821
Fe	A	9	9	0,9648
	B	9	9	0,5078
	C	9	9	0,0469
	B+C	18	18	0,0340

Примечание. N – общее число образцов; А - зимние, В - летние, С - осенние; З - загрязненные области, Ф - фоновые области. Выделены значимые различия.

Непараметрические методы не позволили выявить статистически значимых различий в содержании Fe в пчелах для фоновых и загрязненных областей, однако, учитывая нормальное распределение содержаний Fe в пчелах для указанных выборок, а также гомогенность дисперсий (Levene's test, P 0,0022), был применен более мощный параметрический t-критерий, который показал статистически значимое (P 0,0218) различие выборок, превышение средней

содержания Fe в пчелах для загрязненных областей составило 1,4 раза над аналогичным показателем из фоновых местообитаний.

Аномальные значения (умеренные и экстремальные выбросы), отклоняющиеся более чем на $1,5 \times IQR$ и $3 \times IQR$ соответственно, обнаруживаются в следующих образцах их загрязненных областей: для Cd - в зимних и летних; для Zn - в летних и осенних; для Pb - в зимних; для Fe – в летних. Эти значения также превышают верхнюю границу диапазона колебаний для всех категорий. Mn имеет аномальные значения в зимних и осенних образцах, однако они не превышают верхней границы диапазона колебаний летних пчел. Для Cu аномальных значений не отмечено.

Проверка различий по критерию Вилкоксона-Манна-Уитни подтверждает тот факт, что в образцах зимних (Pb и Zn), летних (Pb, Mn), осенних (Fe) и летне-осенних (Pb, Fe) пчел, отобранных из загрязненных районов, содержание указанных элементов выше, чем в соответствующих категориях образцов, отобранных из фоновых районов (Таблица 3.10).

Таким образом, для объединенной выборки (трех сезонных генераций) смешанных образцов пчел были выявлены значимые различия для большего числа металлов (Cd, Pb, Zn, Mn, Fe) в отношении антропогенного фактора по сравнению с внутриульевыми пчелами (Pb, Zn, Cr). Очевидно, что смешанные образцы пчел в большей степени отражают уровень загрязнения атмосферного воздуха ТМ.

3.3 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в в организме пчел различных функционально-возрастных групп летней генерации

По результатам исследований первых двух этапов можно было ожидать повышения индикативного потенциала фуражирующих пчел летней генерации. Поэтому далее нами был проведен сравнительный анализ данных для внутриульевых и фуражирующих пчел, отобранных отдельно из одного

местообитания в течение всего летнего сезона с двухнедельным интервалом. Результаты анализа содержаний девяти ТМ в организме пчел двух функционально-возрастных групп рабочих пчел: внутриульевых и фуражирующих (летных), отобранных на пасеке, расположенной в районе п. Рудник в период с начала июня до начала сентября приведены в Приложении 4. В зависимости от потребностей пчелиной семьи особи, принадлежащие к разным группам, могут взаимно заменять друг друга. Эти группы отличаются друг от друга по возрасту, видам выполняемых работ в соответствии с разделением функций внутри пчелиной семьи, составу потребляемого корма и контакту с атмосферным воздухом. Возраст внутриульевых пчел не превышает 19 дней. В этот период своей жизни они выполняют цикл работ внутри улья: прием нектара от фуражирующих пчел и переработка его в мед, строительство восковых сотов и выкармливание личинок. Они практически не покидают улья, вылетают на короткое время, в утренние часы на расстояние не более 3-5 метров. Питаются преимущественно пыльцой (источник белка), а также нектаром и медом (источник углеводов). Пыльца в их питании является необходимым компонентом для нормального функционирования восковых желез, а также желез, секретирующих пчелиное молочко (мандибулярных и гипофарингеальных), которым они выкармливают личинок. Начиная примерно с 20-го дня своей жизни, пчелы приступают к сбору нектара и пыльцы, а также прополиса с территории в радиусе 2-3 км от пасеки, хотя иногда могут летать и на большие расстояния, но редко далее 5 км. Летные фуражирующие пчелы в возрасте старше 19 дней питаются нектаром и медом. Общая продолжительность жизни рабочих пчел весенне-летней генерации составляет 35-42 дня.

Немаловажным фактором повышения содержания ТМ в теле пчел является преимущественное питание пыльцой молодых пчел, выполняющих цикл внутриульевых работ по сравнению с пчелами-фуражирами старшего возраста. Как было показано в наших работах (Билалов и др., 1991а, 1991б) и исследованиях других авторов (Лебедев, Мурашова, 2003; Осинцева, 2004), пыльца по сравнению с

нектаром, с одной стороны, содержит значительно более высокие содержания ТМ, а с другой, в значительно большей степени аккумулирует поллютанты, что связано как с естественными факторами (различиями их биохимического состава, а также механизмов образования, сбора и переработки их пчелами), так и со способом и временем контакта с загрязняющими веществами.

Загрязняющие вещества могут поступать в организм пчел не только с кормом, но и попадать внутрь организма при вдыхании загрязненного воздуха во время фуражирования, а также адсорбироваться на поверхности тела. Способность к адсорбции загрязняющих веществ, содержащихся в аэрозолях воздуха, в значительной степени связана с тем, что тело пчел, покрытое разветвленными волосками, несет на себе слабый отрицательный заряд электричества. Благодаря высокой летной активности, пчелы, собирающие корм, контактируют с большой территорией вокруг улья и интенсивно накапливают поллютанты из окружающей среды.

Во время длительных и активных перемещений в воздушной среде аэрозоли воздуха адсорбируются на поверхности опушенного тела пчел, а также могут поступать внутрь организма при дыхании (Броменшенк, 1985). Оказавшись в теле пчелы, они частично удаляются с экскрементами и частично аккумулируются в жировом теле и других структурах тела насекомого (Raes et al., 1988, 1992).

Мы исходили из предположения, что вследствие разницы в питании и степени контакта с атмосферным воздухом эти две группы пчел будут отличаться по содержанию в их организме ТМ. Результаты проверки данного предположения с использованием непараметрического критерия Вилкоксона (W) представлены в Таблице 3.11.

Таблица 3.11

Содержание ТМ (мг/кг сухого вещества) в пчелах
различных функционально-возрастных групп

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	Cd	Pb
Внутриульевые (n=8)									
Max	217,1	207,7	101,7	20,5	1,05	0,45	1,97	0,45	2,09
Min	61,5	43,7	67,6	12,5	0,15	0,05	0,13	0,16	0,53
M±	116,0	143,4	82,1	15,7	0,48	0,14	0,85	0,32	1,36
SD	±54,3	±60,7	±10,1	±2,6	±0,30	±0,13	±0,59	±0,09	±0,68
Me	98,1	172,1	79,2	15,9	0,42	0,10	0,78	0,33	1,48
Фуражирующие (n=8)									
Max	366,3	309,0	127,5	23,3	2,44	0,75	3,48	1,26	4,83
Min	107,2	113,4	95,4	15,7	0,51	0,12	0,59	0,54	1,02
M±	221,6	240,7	108,2	19,1	0,99	0,37	1,74	0,82	2,55
SD	±90,7	±61,6	±12,6	±2,6	±0,65	±0,24	±0,99	±0,27	±1,23
Me	200,7	250,4	105,6	18,4	0,70	0,28	1,63	0,73	2,68
Критический уровень значимости (P-value)									
	0,01	0,005	0,001	0,02	0,04	0,02	0,07	0,001	0,05

Примечание. М – среднее арифметическое значение; SD – стандартное отклонение, Me – медиана, Max, Min – максимальное и минимальное значение, n – число образцов; выделены значимые различия.

В результате анализа обнаружилось статистически значимые отличия в содержании большинства ТМ в организме пчел, относящихся к разным группам. Содержания в фуражирующих пчелах были выше, чем в ульевых. Наиболее сильно эта закономерность проявляется для Cd, Zn, Mn и Fe ($P \leq 0,01$), в меньшей степени для Pb, Co, Cu и Ni ($P \leq 0,05$). Наименьшие различия обнаруживаются для Cr ($P = 0,07$).

Динамика содержания ТМ в течение сезона летной активности во внутриульевых пчелах и в фуражирующих пчелах представлена на рис. 3.24. По оси ординат – содержание (мг/кг сухого вещества). По оси абсцисс – дата отбора: 1- 3.06; 2 – 18.06; 3 – 4.07; 4 - 16.07; 5 – 30.07; 6 – 14.08; 7 – 29.08; 8 - 7.09. Разница в содержаниях варьирует в зависимости от даты отбора проб.

Содержание Cu в течение сезона в обеих группах пчел колеблется в незначительных пределах. Коэффициент вариации составляет 16% и 13% соответственно для ульевых и фуражирующих пчел, то есть не превышает диапазона колебаний (11-17 %) для беспозвоночных организмов, отобранных из однотипного местообитания при условии отсутствия техногенных и природных аномалий (Покаржевский, 1985). Аналогично динамике Cu происходит динамика Zn, в этом случае коэффициент вариации еще ниже: 12% в обеих группах. Содержание Mn колеблется в значительно больших пределах, коэффициент вариации составляет для этих групп 42% и 26%, причем содержание элемента в фуражирующих пчелах возрастает пропорционально его содержанию в ульевых. Для всех трех элементов среднее арифметическое значение не превышает медианы, что также указывает на отсутствие каких-либо аномалий. Графики остальных элементов можно охарактеризовать следующим образом. Для Ni, Co и отчасти Cr характерным является аномальное содержание элемента (более $M+3\sigma$) в фуражирующих пчелах в одной и той же точке (18 июня). Для графиков Ni и Co в фуражирующих пчелах характерно наличие одного большого пика при сглаженной траектории в течение остального сезона с небольшой, но стабильной разницей содержания у пчел разных групп. В этой же точке фиксируется значительное увеличение в организме фуражирующих пчел Fe и Pb. Этот факт свидетельствует о наличии техногенных выбросов в период с 3 по 18 июня.

Особенностью графиков Fe и Cr является отсутствие корреляции в содержании ТМ в двух изучаемых группах пчел при сохранении общей тенденции более высоких содержаний в организме фуражирующих пчел.

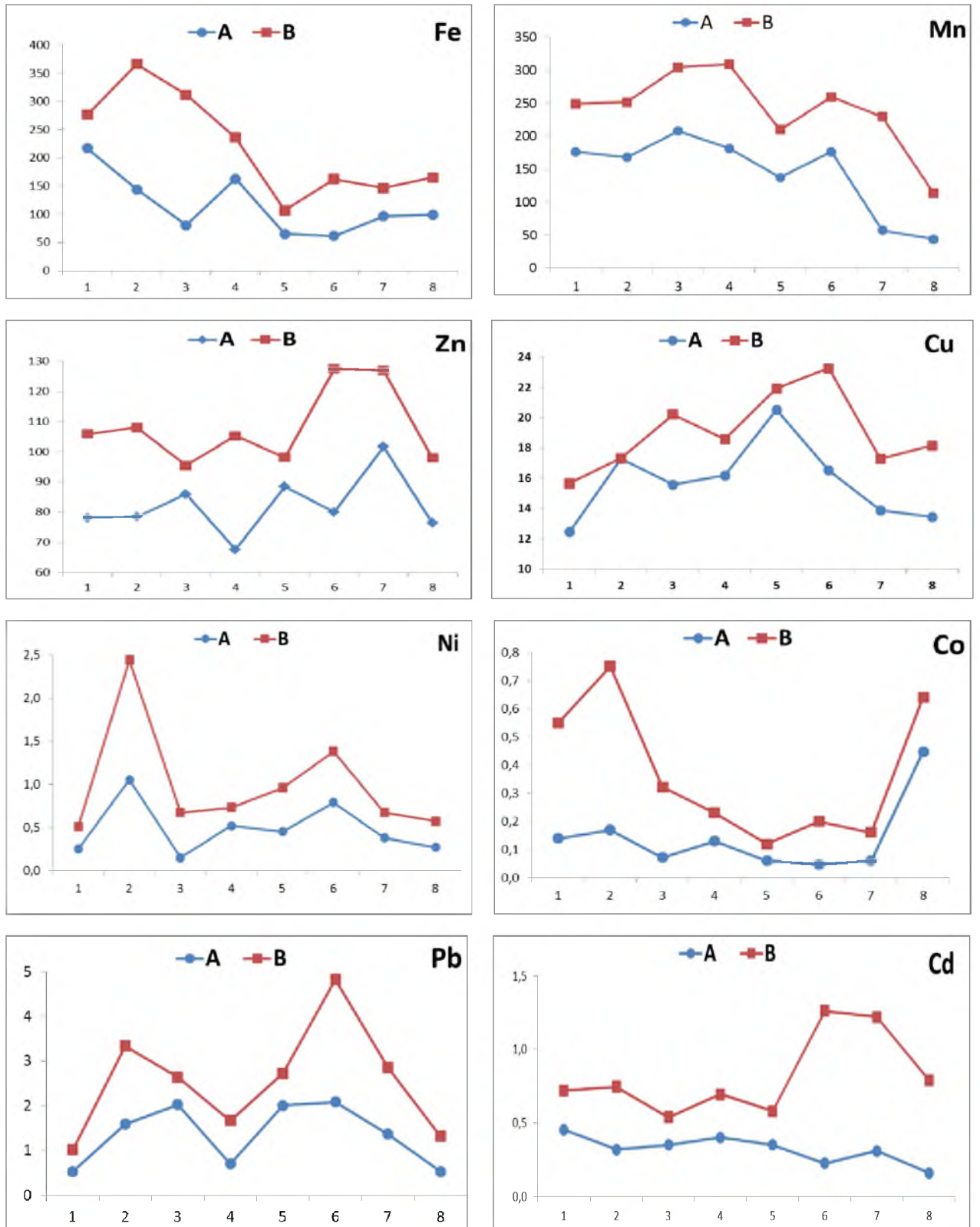


Рисунок 3.24 Динамика содержания микроэлементов во внутриульевых пчелах (А) и в фуражирующих пчелах (В) .

График Pb отличается от других наличием двух пиков в фуражирующих пчелах (18 июня и 14 августа) при наличии четкой взаимозависимости в концентрациях разных групп. График Cd характеризуется двумя пиками 14 и 29 августа в фуражирующих пчелах в сочетании с относительно ровной траекторией содержаний в ульевых пчелах. Для графика Pb и Cd характерен пик содержания в фуражирующих пчелах 14 августа (более $M+2\sigma$), что также свидетельствует о наличии загрязнения этими элементами в данный период.

Для визуализации результатов анализа содержания ТМ в образцах мы использовали метод главных компонент (РСА). На плоскости первых двух компонент можно выделить два кластера (Рисунок 3.25).

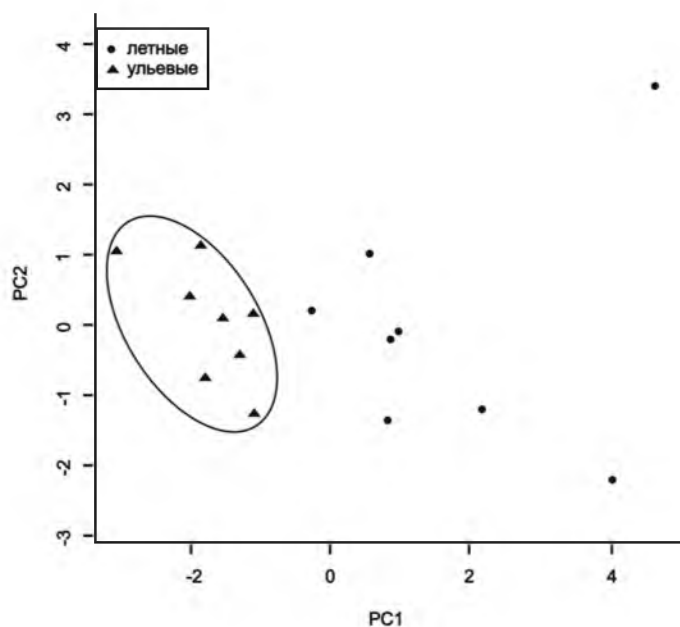


Рисунок 3.25
Расположение образцов на графике двух первых главных компонент (нормировка данных по параметру - стандартное отклонение).
▲ - внутриульевые пчелы,
● - фуражирующие пчелы (летные))

Можно сделать вывод, что кластеризация отражает определенную общность внутри двух функциональных групп медоносных пчел. Причем кластер внутриульевых пчел в левой части графика более компактен, а, следовательно, более однороден по сравнению с кластером фуражирующих пчел. Большая однородность пространственного распределения данных для образцов внутриульевых пчел по сравнению с кластером фуражирующих пчел,

свидетельствует о меньшем воздействии антропогенной нагрузки на накопление металлов внутриульевыми пчелами.

Интересным представляется обособленное положение двух образцов фуражирующих пчел. Это пробы 18 июня и 14 августа. На Рисунке 3.24 можно видеть, что в это время отмечались пики в содержании Pb и Ni (а также пики Cr, Co и Cd).

Анализ доступных публикаций по теме показал, что данные по содержанию ТМ в медоносных пчелах различных категорий крайне ограничены и касаются в основном четырех элементов: Zn, Cu, Pb и Cd. Сотрудники Института пчеловодства (г. Рыбное Рязанской обл.) В.И. Лебедев и Е.А. Мурашова (2003), Е.А. Мурашова (2004) исследовали зависимость содержания ТМ в теле пчел от возраста и способа питания. По их данным, содержание ТМ в организме пчел резко возрастает в первые две недели жизни, то есть когда они выполняют цикл внутриульевых работ. Концентрация Zn и Cu возрастает соответственно в 9,1 и 11,6 раза по сравнению с молодыми (3-дневными) особями. Переход пчел к сбору нектара и пыльцы приводит к дальнейшему увеличению содержания элементов, но не столь резко. Среднее содержание элементов в организме пчел из контрольной семьи составляло (мг/кг) (первая цифра – ульевые пчелы, вторая – летные): Zn - 103,9/169,36; Cu – 39,7/55,98; Pb – 1,01/1,9; Cd – 0,27/0,73. Наши цифры по содержанию Zn и Cu ниже, Cd – аналогичны, а Pb – несколько выше обнаруженных. У фуражирующих пчел из рассматриваемого эксперимента содержание Zn и Cu увеличилось соответственно на 63% и 41% по сравнению с ульевыми пчелами. В нашем исследовании среднее содержание Zn и Cu в пчелах этих двух функциональных групп увеличилось соответственно на 32% и 21%.

Теми же авторами в результате 10-дневного эксперимента было обнаружено, что содержание Pb в фуражирующих пчелах из улья, расположенного на расстоянии 150 м от автомагистрали, составляло 3,22 мг/кг, а на расстоянии около 1000 м – 0,21 мг/кг. В нашей работе минимальная

обнаруженная концентрация Pb в фуражирующих пчелах составила 2,09 мг/кг, максимальная - 4,83 мг/кг.

V. Liakos et al. (2002) изучали влияние атмосферного загрязнения свинцом на популяционную динамику и развитие пчелиных семей. Содержание Pb в меде и пыльце было значительно выше в промышленной зоне по сравнению с сельской. Та же самая зависимость отмечалась для пчел разного возраста. В промышленной зоне концентрация Pb в 6-дневных личинках составляла 4,05 мг/кг, в молодых, выходящих из ячеек пчелах – 5,9 мг/кг, в ульевых пчелах – 8,8 мг/кг и в фуражирующих пчелах – 6,8 мг/кг. В пчелах из сельских районов содержания Pb составляли соответственно 1,0; 1,9; 1,9 и 0,7 мг/кг. Содержание Pb в ульевых пчелах было выше, чем в фуражирующих. Это не соответствует результатам наших исследований и результатам авторов предыдущей рассмотренной работы в части соотношения содержания ТМ в этих функциональных группах. Тем не менее, минимальная концентрация в сельской зоне составляла 0,7; максимальная 1,9; в то время как в нашей работе 0,53 и 4,83 (Приложение 4).

Таким образом, сравнение с имеющими данными других авторов подтверждает отсутствие в нашем эксперименте техногенного привноса Zn и Cu и факт повышенного содержания в образцах Pb.

I. Höffel, P. Müller (1983) обнаружили сильные различия в содержании Pb и Cd в теле 21-дневных (молодых пчел, только что приступивших к сбору нектара и пыльцы) и 40-дневных (старых фуражирующих) пчел, отобранных в области с высокой степенью техногенной нагрузки (Саарбрюкен, Германия). Содержание обоих металлов было значительно выше в образцах фуражирующих пчелах (Pb в 4,1 раза; Cd – в 13,5 раз). Содержание Pb в этих категориях составило в среднем 1,2 мг/кг и 5 мг/кг сухого вещества соответственно. Содержание Cd 0,02 мг/кг и 0,27 мг/кг. В наших исследованиях в период максимального пика Pb это соотношение составляло 2,09 и 4,83 мг/кг; Cd 0,22 и 1,22 мг/кг. Соотношение для Pb – 2,3; для Cd – 4,5. Хорошая согласованность представленных на диаграмме

данных указывает на то, что проведение мониторинга возможно лишь с учетом принадлежности пчел к той или другой функциональной группе.

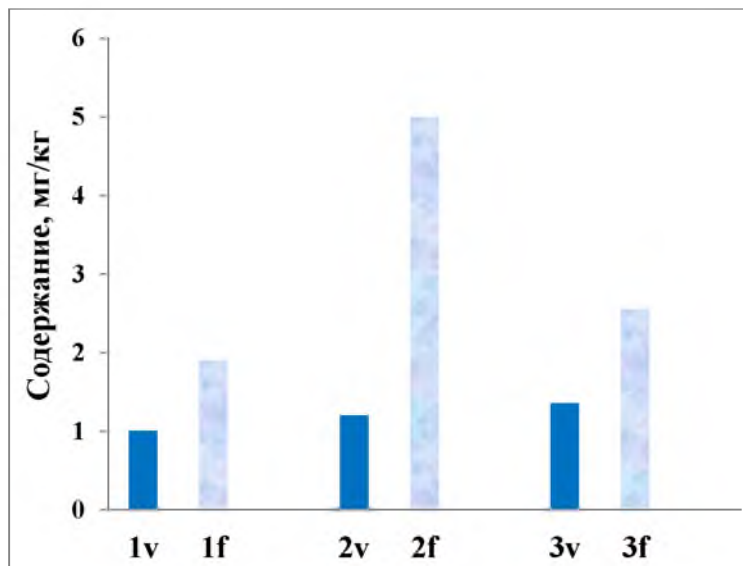


Рисунок 3.26
Содержание Pb в фуражирующих (f) и внутриульевых (v) пчелах по разным данным:
1 – Лебедев, Мурашова, 2003 (Рязанская область)
2 – Höffel, Müller, 1983 (Германия, Саарбрюкен)
3 – Скребнева и др, 2012 (Верхнеуслонский район РТ)

3.4 Микроэлементный баланс в организме пчел, обитающих в условиях различной антропогенной нагрузки

Одним из параметров, характеризующих нарушение биогеохимических циклов, является изменение соотношения ТМ в биосредах. Нарушение таких соотношений необходимо учитывать при выявлении и оценке зон экологической напряженности, связанных с загрязнением (Биогеохимические..., 1993). Содержание ТМ в живых организмах определяется их физиологической ролью, поэтому в норме они поглощаются и накапливаются взаимозависимо (Ковальский, 1974; Добровольский, 2003), следовательно, их содержания можно расположить в ряд по степени возрастания (или убывания) данного элемента в образцах, отобранных из однотипного местообитания. При наличии геохимической природной аномалии или антропогенного привноса, ТМ, в отличие от макроэлементов, содержания которых стабильны и являются эволюционно закрепленными у отдельных видов животных, могут варьировать в значительных пределах и не имеют явного порога содержания

(Покаржевский, 1985). Ведущим фактором варьирования в настоящее время стало загрязнение окружающей среды. В обзорной статье О.А. Неверовой (2009), проанализировавшей большое количество публикаций по фитоиндикации отмечается, что комплексное влияние техногенных факторов в городе вызывает трансформацию соотношений биофильных и техногенных элементов – отмечается увеличение коэффициентов Fe/Mn (в 1,5-6 раз) и значительное снижение соотношений Mn/Pb, Mn/Cu, Mn/Cr. D.Vujanovic et al. (2013) обнаружили нарушение естественного баланса элементов в организме медоносных пчел в условиях повышенной антропогенной нагрузки. В нашем исследовании для содержания элементов в организме летне-осенних пчел, отобранных из условно-чистых припасечных зон, может быть выстроен следующий ряд: Cd < Cr < Ni < Pb < Co < Cu < Mn < Zn < Fe. Содержание элементов в образцах из загрязненных зон имеет несколько иную последовательность: Cd < Ni < Cr < Co < Pb < Cu < Mn < Zn < Fe. Pb и Cr нарушают естественную последовательность, их содержания значительно выше в загрязненных районах по сравнению с фоновыми. Среднее значение содержания Pb в образцах из загрязненных зон выше в 3 раза, Cr в 2,75 раза, Zn в 1,3 раза. Эти данные согласуются с анализом различий между местообитаниями по критерию Вилкоксона (раздел 3.1.). Не обнаружилось изменений в положении Zn, возможно, это связано с взаимным влиянием двух факторов, влияющих на содержание данного элемента в образцах: сезона отбора проб (P 0,054) и места отбора (P 0,021).

В Таблице 3.12 представлены результаты корреляционного анализа данных по содержанию ТМ в образцах внутриульвых пчел. Можно видеть, что между несколькими парами элементов существует значимая ($p \leq 0,05$) положительная взаимосвязь (выделено жирным). Наиболее тесные связи отмечаются между Cd и Mn; Ni и Mn; Cr и Ni ($r \geq 0,5$).

Анализ коэффициентов корреляции между парами ТМ в образцах летне-осенних пчел из различных местообитаний также обнаружил различия. Наиболее значительная положительная корреляция в фоновых районах (Таблица 3.13) была выявлена между цинком медью ($r = 0,67$); цинком и марганцем ($r = 0,66$); цинком и

Таблица 3.12

Корреляционные коэффициенты Пирсона в объединенной выборке
внутриульевых пчел (все сезоны и местообитания)

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Cd	1	0,42	-0,11	0,21	0,36	0,21	0,23	0,63	0,01
Pb		1	0,33	0,10	0,34	0,13	0,34	0,30	-0,09
Co			1	-0,01	0,21	-0,08	0,40	0,14	-0,23
Cu				1	0,40	0,20	0,22	0,20	0,16
Ni					1	0,26	0,62	0,54	-0,07
Zn						1	0,20	0,31	0,05
Cr							1	0,39	-0,03
Mn								1	-0,01
Fe									1

кобальтом ($r= 0,62$), железом и хромом ($r= 0,57$), свинцом и кадмием ($r=0,54$). В образцах из загрязненных районов (Таблица 3.14) отмечается взаимосвязь между другими элементами: марганцем и кадмием ($r =0,69$), марганцем и никелем ($r= 0,64$) и хромом и никелем ($r =0,68$). Это свидетельствует о нарушении естественного баланса между ТМ в загрязненных районах.

Визуализация взаимоотношений между ТМ с использованием кластерного анализа представлена на Рисунке 3.27. Все ТМ можно разделить по сходству распределения их содержаний в образцах на три обособленные группы: к первой группе относится Cu, она не обнаруживает сходства ни с одним элементом (вариабельность составляет 28%); ко второй - относятся Zn, Co и Fe (вариабельность содержаний в диапазоне 40-60%), к третьей все прочие (вариабельность более 70 %). В пределах второй группы наибольшее сходство обнаруживают Co и Fe. В пределах третьей группы наибольшее сходство обнаруживают попарно Cd и Mn; Ni и Cr. На гистограммах распределений (Рисунки 3.16 - 3.20 раздела 3.1) обнаруживается, что близки по форме гистограммы Mn, Cr и Pb (отсутствуют аномалии низких содержаний и наиболее высокие содержания одновременно являются самыми распространенными).



Рисунок 3.27 Иерархическая кластеризация ТМ в объединенной выборке внутриульевых пчел (все сезоны и местобитания)

Для Zn и Cu характерным является наличие низких содержаний в ряде образцов, резко отличающихся от основной массы, что свидетельствует о недостатке этих ТМ в организме пчел из некоторых районов. Данные кластерного анализа подтверждают выводы о том, что индикаторным значением из девяти рассмотренных металлов обладают в наибольшей степени металлы левого кластера (Cd, Mn, Pb, Ni, Cr), в меньшей степени – правого кластера (Zn, Co, Fe) а Cu не является контаминантом во всех исследованных припасечных зонах. Кроме этого, можно сказать, что все припасечные зоны, относящиеся к загрязненным местообитаниям можно разделить на несколько групп (с преобладанием того или иного кластера: 1) Mn и Cd; 2) Ni и Cr; 3) Zn, Fe, Co.

При анализе смешанных образцов (внутриульевых и фуражирующих пчел) картина выявляются более явные зависимости (Таблицы 3.15, 3.16). Для загрязненных местообитаний выявлены тесные ($R=0,41-0,68$) парные ассоциации элементов. Для фоновых местообитаний статистически значимая парная ассоциация выявлена лишь для Cu и Zn ($R=0,46$).

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
Cd	1	0,15	0,07	0,28	0,28	-0,24
Pb		1	0,04	-0,14	0,00	-0,12
Co			0,01	0,18	0,15	0,14
Cu			1	0,46	0,24	0,16
Ni				0,33	0,13	-0,01
Zn				1	0,38	-0,08
Cr					-0,05	0,26
Mn					1	-0,22
Fe						1

Таблица 3.15
Коэффициенты
ранговой корреляции
Спирмена между
металлами на
фоновых территориях

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
Cd	1	-0,22	0,29	0,41	0,68	-0,13
Pb		1	-0,04	-0,15	-0,13	-0,03
Co			-0,12	-0,27	-0,26	-0,21
Cu			1	0,43	0,23	-0,11
Ni				0,36	0,27	-0,24
Zn				1	0,49	-0,13
Cr					0,22	-0,06
Mn					1	-0,13
Fe						1

Таблица 3.16
Коэффициенты
ранговой корреляции
Спирмена между
металлами на
загрязненных
территориях

Это свидетельствует о нарушении естественного баланса между ТМ в организме пчел, отобранных из загрязненных областей.

Метод многомерного шкалирования на основе парных коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для смешанных образцов обнаружил различия

между местообитаниями (Рисунок 3.28). Fe и Pb не обнаружили корреляции с другими металлами в обоих типах местообитаний. Это позволяет разделить загрязненные области на три группы: к первой относятся области, загрязненные преимущественно свинцом, ко второй – железом, к третьей - комплексом, включающим Mn, Zn и Cd.

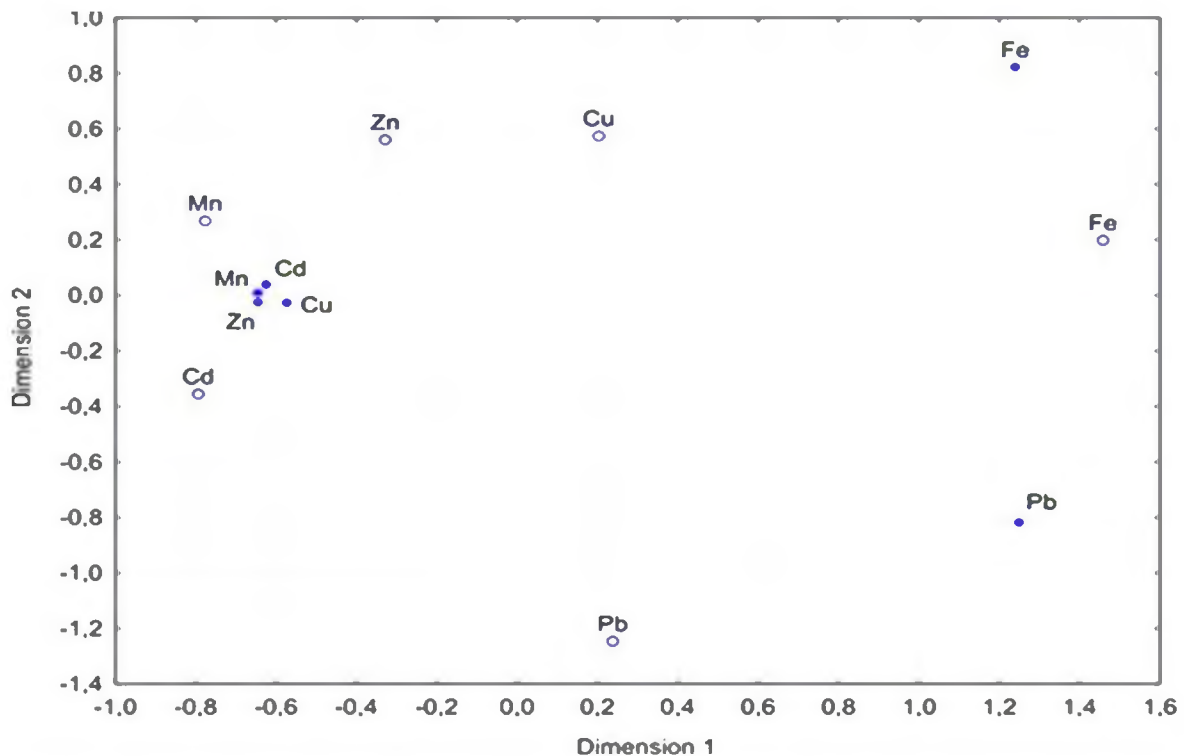


Рисунок 3.28 Пространственное двухмерное изображение (с использованием метода многомерного шкалирования на основе парных коэффициентов ранговой корреляции Спирмена) ассоциаций элементов в смешанных образцах пчел из фоновых (открытые кружки) и загрязненных (темные кружки) областей.

3.5 Особенности аккумуляции тяжелых металлов в продуктах пчеловодства (мед и перга) в районах с различной антропогенной нагрузкой

3.5.1 Содержание тяжелых металлов в меде

Рядом исследователей подчеркивается нецелесообразность использования меда как объекта индикации, так как существует целый ряд защитных барьеров, о которых упоминалось выше, препятствующих проникновению контаминантов из нектара в мед, в силу чего мед остается одним из наиболее экологически чистых продуктов (К. Jones, 1987; Bogdanov, 1989; Bogdanov et al., 2003, 2007; Максимов, 1998; Лебедев, Мурашова, 2003; Русакова и др., 2006). Между тем, существует противоположная точка зрения (Bornus, 1975; Altmann, 1985; Voget, 1989; Mercuri, Porrini, 1991; Leita et al., 1996). Подробный анализ этих взглядов приводится в разделе 1.6.

В связи с этим, для разъяснения ситуации нами было проведено исследование 58 образцов сотового меда, отобранных на пасеках республики Татарстан и соседних регионов. Данные анализа содержания ТМ в образцах меда приведены в Приложении 5-7. Результаты статистической обработки данных трехлетних исследований приведены в Таблице 3.17.

По мнению биохимиков (Добровольский, 2003, С. 51), в образцах растений распределение концентраций ТМ наиболее часто приближается к логарифмически нормальному. Поскольку мед и перга являются продуктами растительного происхождения, можно было бы предположить, что их распределение содержаний в этих объектах также не является нормальным, и для их анализа целесообразно применение непараметрических методов.

Анализ результатов Таблице 3.18 позволяет установить наличие нормального распределения только для Zn по всем пяти критериям.

Среднее значение превышает медиану от 1,2 до 1,7 раза для всех элементов, самое большое превышение зарегистрировано для Pb. Наибольший разброс данных характерен для одного элемента - Cd при непараметическом методе анализа (соотношение IQR/Me равно 1,8). При условии допущения нормального распределения – для трех элементов (Zn, Pb, Cd), коэффициент вариации составляет более 100 %.

На гистограммах распределения содержаний ТМ в меде показана частота встречаемости содержаний от общего числа измерений (Рисунок 3.29).

Таблица 3.17

Содержание ТМ в образцах меда (n= 58), мг/кг сырого вещества

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Max	15,9	1,4	0,90	0,92	0,12
Min	0,1	0,2	н/о	н/о	н/о
M	2,7	0,7	0,38	0,24	0,04
Me	1,9	0,5	0,32	0,15	0,03
σ	2,9	0,4	0,20	0,24	0,03
V	108,3	51,2	59,3	174,9	135,0
M/Me	1,38	1,34	1,18	1,68	1,28
1 кв.	1,0	0,4	0,30	0,10	0,01
3 кв.	3,3	1,0	0,50	0,25	0,06
IQR	2,3	0,6	0,20	0,15	0,05
IQR/Me	1,16	1,18	0,63	1,03	1,80

Примечание. Max, Min – максимальное и минимальное значения, M – среднее арифметическое, Me – медиана; σ – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации (%); кв. - квартиль; IQR – интерквартильный диапазон, n – число образцов.

На геохимических аномалиях (как естественного, так и техногенного происхождения) возрастает вариабельность содержаний в разных частях живых организмов и, следовательно, соотношение среднего арифметического значения и медианы (наиболее типичного) (Добровольский, 2003).

Таблица 3.18

Проверка распределения данных содержания ТМ в меде на нормальность

Элемент/ Критерий	Pearson chi-square	Kolmogorov- Smirnov	Cramer- von Mises	Anderson- Darling	Shapiro- Francia
Zn	0,7917	0,1858	0,2037	0,1927	0,1204
Cu	0,015	0,0019	0,0011	9e-04	0,0113
Ni	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0
Cd	0	0	1e-04	0	2e-04

Примечание. Приведены критические уровни значимости (P). Элементы с нормальным распределением выделены жирным шрифтом.

Среднее содержание Zn в исследованных образцах меда составляет 3,04 мг/кг. Анализ гистограммы показывает, что подавляющее большинство значений находится в интервале от 0 до 5 мг/кг.

Согласно законам нормального распределения случайных величин, если величина выходит за пределы $M \pm 3\sigma$, то можно утверждать о наличии аномального явления (правило «трех сигм»). В ходе статистического анализа установлено, что практически все значения содержаний Zn в образцах не превышают величины, равной трем стандартным отклонениям от среднего значения, то есть не являются аномальными. Исключение составляют две пробы – из Зеленодольского р-на (Воронино) – 15,90 мг/кг и Высокогорского (Константиновка – (14,10 мг/кг). Обе эти точки расположены в непосредственной близости к Казанскому промузлу и транспортным магистралям.

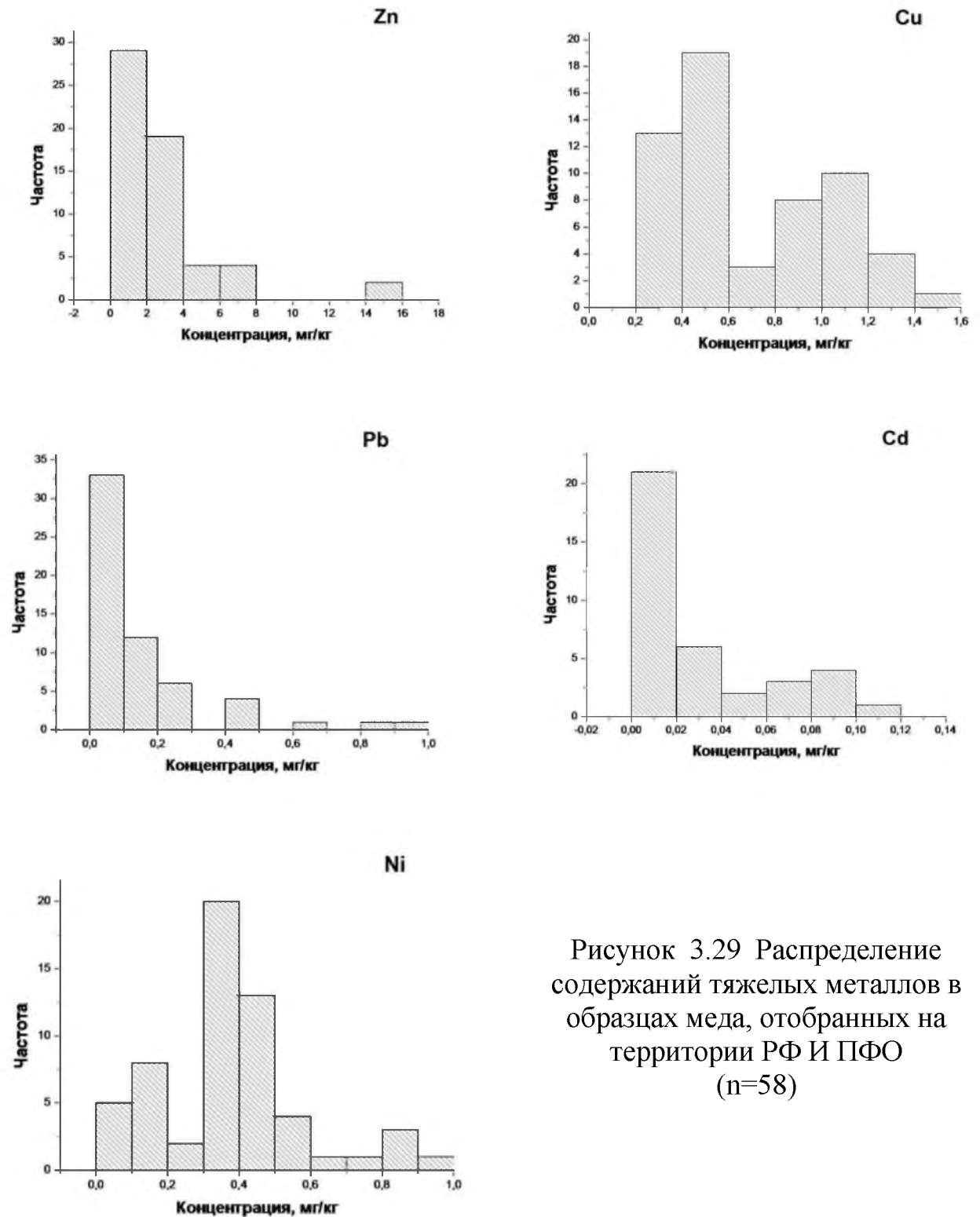


Рисунок 3.29 Распределение содержаний тяжелых металлов в образцах меда, отобранных на территории РФ и ПФО (n=58)

В современных санитарно-гигиенических нормативах не установлена ПДК содержания Zn в меде. Тем не менее, предлагаемое сотрудниками НИИ пчеловодства значение составляет 3 мг/кг (Кривцов, Шагун, 2000). При

сравнении наших данных с этим значением незначительное превышение (не более чем на 50 %) обнаруживается в образцах из Высокогорского, Зеленодольского (Октябрьский), Лаишевского (Каипы), Пестречинского, Заинского районов. В нескольких образцах отмечается превышение в 1,5 – 3,5 раза: из Верхнеуслонского (Печищи), Высокогорского, Зеленодольского (Воронино), Актанышского, Альметьевского районов.

Распределение содержаний Cu в образцах меда существенно отличается от распределения содержаний Zn. Следует отметить, что все значения находятся в довольно узком диапазоне от 0,68 до 1,45 мг/кг, что существенно ниже ПДК, предложенной НИИ пчеловодства - 10 мг/кг (Кривцов, Шагун, 2000).

Содержание Ni в образцах меда находится в пределах 0,04 – 0,9, среднее 0,38 мг/кг. Данные о содержании Ni в отечественных медах крайне ограничены, поэтому мы сравнивали наши результаты с данными многолетних исследований большого количества проб Швейцарского центра исследования меда, как источника, наиболее заслуживающего доверия (Bogdanov et al., 2007). Авторы отмечают, что все исследованные ими пробы цветочных (n= 54) и падевых медов (n=19) не обнаружили загрязнения тяжелыми металлами. Содержание Ni в цветочных и падевых медах находится в диапазоне 0,002 – 1,96 мг/кг; среднее 0,15 – в цветочных, и 0,66 – в падевых. Концентрация Cu в медах разного ботанического происхождения, по тем же данным, колеблется в пределах 0,051 – 3,317 мг/кг.

Содержание Zn составляет соответственно 0,016 – 4,133; Pb 0 – 0,329; Cd – 0,026. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии загрязнения медью и никелем всех проанализированных нами проб (приложение 4-6), в отличие от значительного загрязнения цинком, свинцом и кадмием. Цифры Швейцарского центра значительно превышены по цинку в 2-х наших образцах: из Зеленодольского р-на (Воронино) – 32 мг/кг, и Высокогорского р-на (Константиновка) – 14,1 мг/кг (приложение 6). Для Pb, как и для Cd, разработаны ПДК содержания в меде, которые составляют 1 мг/кг и 0,05 мг/кг соответственно (СанПиН 2.3.2.1078-01,

2002). Во всех наших образцах содержание Pb не превышает данного норматива, однако в семи образцах выше 0,329 мг/кг – максимального значения для швейцарских медов. Для пяти проб меда отмечается превышение ПДК Cd, но не более чем в два раза. Это пробы из Верхнеуслонского (Печищи, Ташевка), Пестречинского, Лаишевского (Каипы) и Сармановского районов. Четыре из пяти точек расположены в непосредственной близости к г. Казань. Содержание Cd в количестве 0,09 мг/кг в пробе из припасечной зоны из сельскохозяйственного Сармановского р-на, расположенной в 40 км северо-восточнее Альметьевска, может быть связано как с преобладающим направлением, так и с неупорядоченным использованием минеральных удобрений.

Значение ПДК для Cd, рекомендуемое Швейцарским центром исследования меда и равное 0,1 мг/кг не превышено ни в одной из проб, тем не менее, в девяти образцах отмечается превышение значения максимального для Швейцарии – 0,026 мг/кг.

Соотношение средних арифметических значений и медиан, а также вариабельность значений в образцах меда (для Zn, Pb и Cd превышает 100 % и в 2-3 раза выше по сравнению медью и никелем, для которых коэффициенты вариации составляют 51 % и 59 % соответственно), что свидетельствует о наличии техногенного привноса этих элементов.

3.5.2 Содержание тяжелых металлов в перге

Результаты анализа образцов перги за три года приведены в Приложении 8-10. Проверка распределения содержаний на нормальность – в Таблице 3.19.

Таблица 3.19

Проверка распределения данных содержания ТМ в перге на нормальность с использованием разных критериев

Элемент/ Критерий	Pearson chi-square	Kolmogorov- Smirnov	Cramer- von Mises	Anderson- Darling	Shapiro- Francia
Zn	0,197	0,3197	0,1785	0,1008	0,0099
Cu	0,0615	0,2981	0,254	0,1593	0,0289
Ni	0,5304	0,5367	0,4176	0,2091	0,0302
Pb	0,197	0,044	0,0286	0,0245	0,0052
Cd	0,0015	0,0016	5e-04	3e-04	0,0013

Примечание. Приведены критические уровни значимости (P). Выделены элементы с нормальным распределением.

Анализ результатов позволяет установить отсутствие нормального распределения только для Cd, для остальных – нормальность подтверждается: для Zn, Cu и Ni – по четырем, для Pb – по одному критерию. При этом следует отметить, чем ниже концентрация элемента в образцах, тем слабее выражена нормальность. Результаты статистической обработки данных трехлетних исследований приведены в Таблице 3.20.

Вариабельность значений в перге всех ТМ значительно ниже, чем в меде, максимальна она также для Pb и Cd. В противоположность этому, для Zn коэффициент вариации в перге самый низкий и составляет 21 % и практически находится в пределах колебаний значений для проб, отобранных из однотипного местообитания. По данным лаборатории биоиндикации Института проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова этот интервал составляет 11-17 % (Покаржевский, 1985).

Таблица 3.20

Содержание ТМ в образцах перги, мг/кг сырого вещества (n= 44)

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Max	51,4	14,4	2,70	3,44	0,39
Min	19,0	3,5	0,10	н/о	н/о
M	28,7	6,8	1,00	0,90	0,13
Me	27,5	6,6	0,94	0,72	0,07
σ	6,02	2,1	0,556	0,67	0,11
V(%)	20,9	30,4	55,8	74,1	87,3
M/Me	1,05	1,03	1,06	1,16	1,72
1 кв.	25,5	5,5	0,50	0,50	0,04
3 кв.	32,7	7,8	1,37	1,09	0,20
IQR	7,2	2,3	0,87	0,59	0,16
IQR/Me	0,26	0,35	0,93	0,76	2,10

Примечание. Max, Min – максимальное и минимальное значения, M – среднее арифметическое, Me – медиана; σ – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации (%); кв. - квартиль; IQR – интерквартильный диапазон, n – число образцов.

Среднее значительно превышает медиану только для одного элемента – Cd - в 1,7 раза. Для остальных средние значения совпадают с медианой, даже для Pb превышение незначительно. Также для Cd отмечается самый большой разброс данных при непараметрическом исследовании. При допущении нормального распределения данных коэффициент вариации Cd практически не отличается от Pb. Таким образом, распределение содержаний Pb и Cd в меде сходно, как и Cu и Ni, для которых характерны низкие значения вариации, интерквартильного диапазона.

На гистограммах распределения содержаний ТМ в перге показана частота встречаемости содержаний от общего числа измерений (Рисунок 3.30). На основании анализа данных гистограмм можно сделать следующие выводы. Аномальные содержания Pb, отличающиеся от среднего более чем на три стандартных отклонения, отмечаются в пробе перги из п. Воронино Зеленодольского р-на, Zn и Cu в пробе из г. Арска.

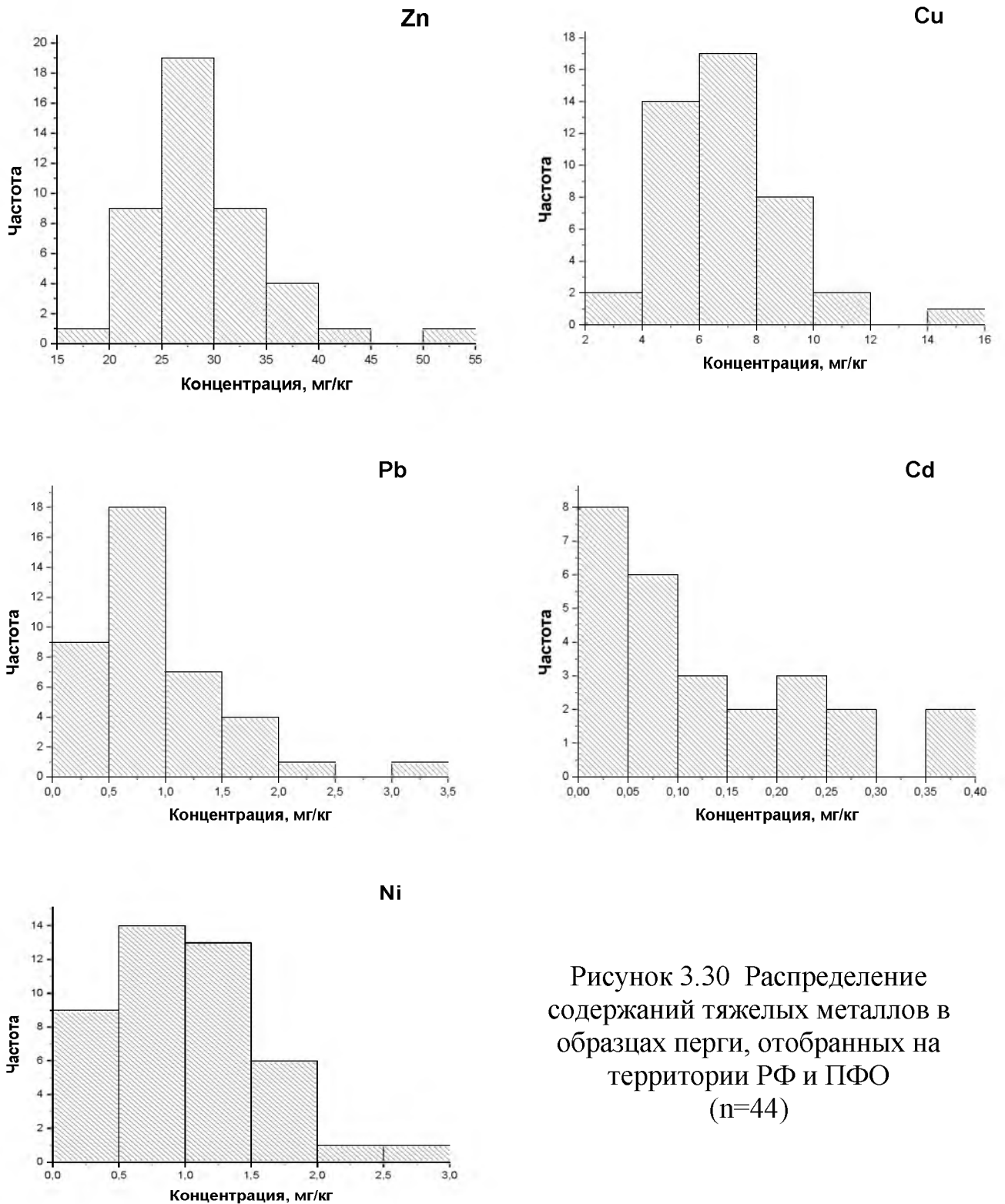


Рисунок 3.30 Распределение содержаний тяжелых металлов в образцах перги, отобранных на территории РФ и ПФО (n=44)

По содержанию Ni и Cd в образцах перги статистически значимых отклонений не обнаружено.

Санитарно-гигиенические нормативы для БАД на основе пыльцевой обножки устанавливают ПДК для Pb 6 мг/кг; для Cd – 1 мг/кг (СанПиН 2.3.2.1078-01, 2002). Напрямую сравнивать содержание элементов в перге с ПДК для пыльцы не представляется возможным, состав перги отличается от состава пыльцы. Поскольку перга – это пыльца различного ботанического происхождения, сложенная пчелами в ячейки и запечатанная восковыми крышечками, по химическому составу она отличается от пыльцевой обножки. Она содержит ферменты, добавленные пчелами в процессе утрамбовки, а также до 25 % меда (Чудаков, 1979). Таким образом, в пыльцевой обножке концентрация ТМ будет заведомо выше, чем в перге, отобранной из одного и того же местообитания. Поэтому отсутствие превышения ПДК для пыльцы во всех наших образцах по Pb и Cd не дает оснований говорить о наличии или отсутствии загрязнения.

Литературные данные по содержанию ТМ в перге крайне ограничены. Обобщение данных, приведенных в доступных публикациях приведено в Таблице 3.21. По данным польских исследователей, содержание в перге не превышает (мг/кг): Zn – 61,3; Cu – 7,64; Pb – 0,63; Cd – 0,25 (Lipinska, Zalewski, 1989). В образцах из Чехословакии максимальные обнаруженные содержания в образцах перги из промышленного района составляли 52,73 (Zn); 8,2 (Cu); 1,37 (Pb); и 0,47 (Cd) (Veleminsky et al., 1990). Авторы из Финляндии приводят следующие цифры: 57,2 (Zn); 25,1 (Cu); 0,62 (Pb); 0,18 (Cd) (Fakhimzaden, Lodenius, 2000).

Полученные нами цифры не превышают результатов анализа, полученных другими авторами, за исключением содержаний Pb. В двух образцах, отобранных в разные годы на одной и той же пасеке (Воронино Зеленодольского р-на), она составила 2,42 и 3,44 мг/кг. Это значительно выше максимального из всех

приведенных значений (1,37 мг/кг), полученного при анализе образца из промышленного района Богемии (Veleminsky et al., 1990).

По данным В.И. Коркиной (2009) содержание Zn, Cu незначительно, а Cd и Pb существенно выше в обножке, чем в перге. Максимальные обнаруженные содержания в образцах, отобранных на пасеках юга Западной Сибири, в т. ч. в водоохраной зоне г. Новосибирска составили для Cu: 14,0-16,0; для Zn: 63,6-67,0; для Cd 0,039-0,21; для Pb: 0,85-1,18 (первая цифра-содержание в перге, вторая-содержание в обножке). Наши результаты по Zn и Cu не превышают указанных значений, а Pb и Cd значительно выше, что подтверждает выявленные выше закономерности.

Таблица 3.21

Содержание ТМ в пыльцевой обножке и перге по данным разных авторов*)

Содержание ТМ (мг/кг) предельные значения и/или среднее значение				автор (год)	страна (объект)
Zn	Cu	Pb	Cd		
$\frac{41,0 - 61,3}{48,0}$	$\frac{3,62 - 7,64}{5,73}$	$\frac{0 - 0,63}{0,25}$	$\frac{0,03 - 0,25}{0,11}$	Lipinska, Zalewski (1989)	Польша (перга)
34,6 – 55,7	3,98 – 10,11	0 – 10,87	0,028 – 0,504	Lipinska, Zalewski (1989)	Польша (обножка)
39,17 – 52,73	6,1 – 8,2	0,25 – 1,37	0,1 – 0,47	Veleminsky et al.(1990)	Чехо словакия (перга) fw**)
99,0±9,2		3,9±0,7	2,1±0,2	Leita et al. (1996)	Италия (обножка) fw
29±3,7 – 49±8,2	6,8±0,93 – 19±6,1	<0,2 – 0,37±0,25	0,01±0,01 – 0,15±0,03	Fakhimzadeh, Lodenus (2000)	Финлянд. (перга) dw***)

Примечание. *) - все цифровые данные получены с использованием метода атомно-абсорбционной спектрометрии; **) fw – сырое вещество; ***) dw – сухое вещество.

По данным И. И. Ковальчук (2012), в образцах перги, отобранных на пасеке, расположенной в центре г. Львова были обнаружены следующие содержания элементов: Zn – $53,18 \pm 1,75$; Cu – $5,47 \pm 0,15$; Ni – $0,81 \pm 0,04$; Pb – $2,18 \pm 0,1$; Cd $0,12 \pm 0,01$. Обнаруженные автором содержания для всех элементов, за исключением Zn, были значительно выше, чем в образцах, отобранных на пасеке, расположенной в 30 км от города. В ряде наших проб из пригородных районов содержание данных элементов выше для Cu в 2,6; для Ni в 3,4; для Pb 0,45; для Cd 3,2 раза (приложения 7-9). И только содержание Zn не превышает вышеуказанной цифры, что хорошо согласуется с нашими данными по этому элементу.

3.5.3 Сравнительная характеристика образцов меда и перги из районов с различной антропогенной нагрузкой

Для того чтобы сделать заключение о возможности использования продуктов пчеловодства для контроля загрязнения территорий тяжелыми металлами, мы использовали данные (Приложение 1) об антропогенной нагрузке на территорию РТ по данным (Государственный доклад..., 2009), позволившие разделить припасечные зоны на две большие группы: загрязненные (З) и фоновые, условно-чистые (Ф) (Таблица 3.22).

Таблица 3.22

Перечень контрольных пунктов из загрязненных и фоновых районов *)

Загрязненные		Фоновые	
1	2	3	4
№	район, место	№	район, место
1	Верхнеуслонский, с. Ташевка	12	Камско-Устьинский, с. Теньки
2	Верхнеуслонский, с. Дачное	15	Аксубаевский, п. Аксубаево
3	Верхнеуслонский, с. Печищи	16	Алькеевский, с. Каргополь
4	Высокогорский, с. Константиновка	17	Арский, г. Арск
5	Пестречинский, с. Шали	19	Чистопольский, п. Каргали

Продолжение Таблицы 3.22

1	2	3	4
6	Зеленодольский, с. Воронино	20	Марий Эл, п. Силикатный
7	Зеленодольский, с. Раифа	21	Кировская обл., п. Сосновка
8	Зеленодольский, п. Октябрьский	23	Буинский, г. Буинск
9	Лаишевский, с. Песчаные Ковали	22	Актанышский, г. Актаныш
10	Лаишевский, с. Каипы	25	Кукморский, г. Кукмор
11	Нижнекамский, г. Нижнекамск		
13	Заинский, с. Нижнее Бишево		
14	Альметьевский, с. Русский Акташ		
18	Сармановский, с. Александровка		
24	Елабужский, г. Елабуга		

Примечание. *) Расположение пунктов отбора представлено на Рисунке 2.2.

В Таблице 3.23 приведены результаты статистической обработки данных анализа образцов меда из двух групп районов.

Таблица 3.23

Содержание ТМ (мг/кг сырого вещества) в образцах меда из фоновых и загрязненных районов РТ и ПФО

Элемент	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Фоновые (n=18)					
Max – Min	3,3 - 0,1	1,1 - 0,26	0,6 - 0,08	0,1 - н/о	0,05 - н/о
M±σ	1,59±0,89	0,54±0,27	0,34±0,15	0,08±0,03	0,02±0,02
Me	1,50	0,47	0,31	0,05	0,001
V %	56,0	50,0	44,1	37,5	100
Загрязненные (n=40)					
Max – Min	15,9 - 0,2	1,45 - 0,2	0,9 – н/о	0,89 -н/о	0,12 -н/о
M±σ	3,24±3,40	0,74±0,36	0,40±0,22	0,26±0,22	0,04±0,04
Me	2,20	0,75	0,32	0,10	0,007
V%	104,9	48,6	55,0	84,6	100

Примечание. M – среднее арифметическое значение, Me – медиана;
σ - стандартное отклонение, V – коэффициент вариации, n – число проб.

Средние значения для Zn и Cd в 2 раза, а Pb в 3 раза выше в загрязненных районах по сравнению с фоновыми. Медианы в фоновых и загрязненных районах

не превышают средних значений для Zn, Cu и Ni. В загрязненных медиана равна среднему только для Cu, для остальных превышает в 5,7 раза для Cd, в 2,6 раза для Pb, в 1,5 раза для Zn. Это свидетельствует о наличии техногенного привноса в этих зонах. Разнообразие (вариабельность) содержаний Zn и Pb также существенно превышает соответствующие значения для фоновых районов. Для Cu и Ni средние значения, медианы и коэффициенты вариации из двух групп припасечных зон совпадают или отличаются незначительно, что подтверждает отсутствие загрязнения этими элементами.

В силу чрезвычайно низких содержаний Cd в образцах, не удалось выявить каких либо закономерностей.

В Таблице 3.24 приведены результаты статистической обработки данных анализа образцов перги из двух групп районов.

Таблица 3.24

Содержание ТМ (мг/кг сырого вещества) в образцах перги из фоновых и загрязненных районов РТ и ПФО

Элемент	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
Фоновые (n=9)					
Max – Min	51,4 - 20,3	14,4 - 3,56	1,72 - 0,3	1,24 – н/о	0,16 – н/о
M±σ	29,41±9,22	8,63±3,28	0,93±0,52	0,60±0,43	0,08±0,06
Me	27,10	8,90	1,05	0,60	0,08
V %	31	38	56	70	80
Загрязненные (n=35)					
Max – Min	40,4 – 19,0	8,6 - 3,5	2,7 - 0,1	3,44 – н/о	0,39 – н/о
M±σ	28,58±5,07	6,34±1,34	1,01± 0,57	0,88±0,73	0,12±0,12
Me	27,50	6,56	0,93	0,75	0,07
V%	18	21	56	83	102

Примечание. Обозначения соответствуют приведенным к Таблице 3.24.

Данные по содержанию ТМ в образцах меда и перги из двух групп припасечных зон по данным трехлетних исследований наглядно демонстрируется гистограммами (Рисунок 3.31).

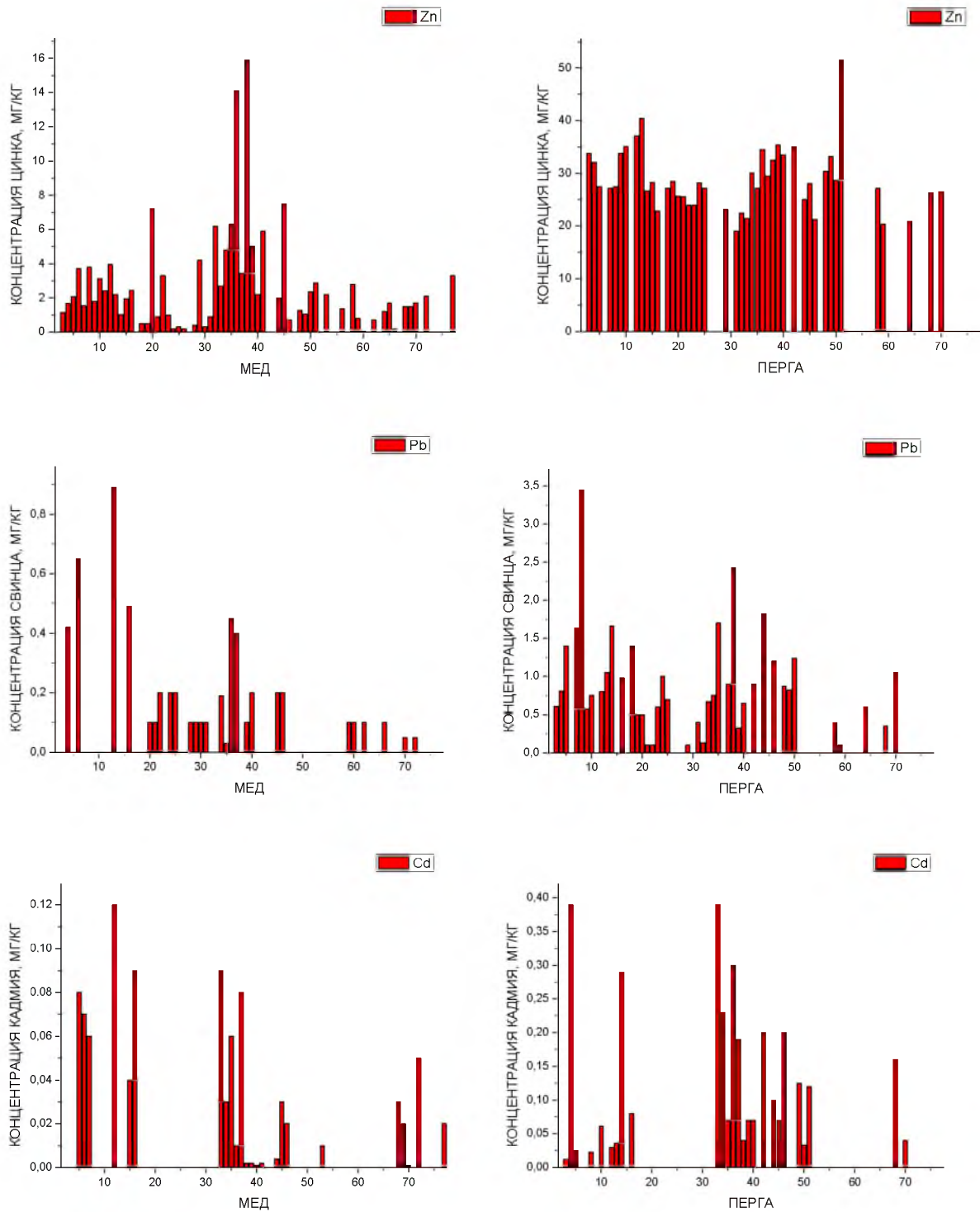


Рисунок 3.31 Содержание Zn, Pb и Cd в образцах меда (слева) и перги (справа) из загрязненных районов (по оси абсцисс – точки 3-47) и фоновых районов (по оси абсцисс точки 48-77) РТ и ПФО по данным трехлетних исследований

По оси абсцисс отмечены условные номера проб: с 3 по 47 – точки, относящиеся к пробам из пятнадцати загрязненных припасечных зон за три года (45 проб); с 48 по 77 – точки, относящиеся к пробам из десяти фоновых припасечных зон за три года (30 проб). Сравнительный анализ гистограмм обнаруживает значительно более высокие содержания Zn, Pb и Cd в образцах меда из загрязненных районов по сравнению с содержанием этих элементов в образцах из фоновых районов. На гистограммах для перги превышение содержаний из проб загрязненных районов очевидно только по Pb и Cd. По содержанию Zn такой закономерности не выявляется (по критерию Вилкоксона – только для Cu).

В Таблице 3.25 приведены данные содержания ТМ в меде, полученные другими авторами.

Таблица 3.25

Содержание ТМ в меде по данным разных авторов*)

Содержание ТМ, мг/кг сырого вещества, предельные значения и/или среднее значение				автор (год)	страна (n – число проб)
Zn	Cu	Pb	Cd		
1	2	3	4	5	6
2,3 – 19,14	0,13 – 1,27			Иванов, Червенакова (1984)	Болгария
		0,001 – 0,289	0,001 – 0,007	Höffel (1985)	Германия (n – 18)
		$\frac{0,016 - 0,8}{0,277}$	$\frac{0,009 - 0,125}{0,045}$	Altmann (1985)	Германия (n – 31)
	0,035 – 6,51	0,002 – 0,2	0,003 – 0,3	Jones (1987)	Великобритания (n – 76) dw **)
0,8 – 28,2	0,03 – 0,69	0 – 0,37	0 – 0,034	Lipinska, Zalewski (1989)	Польша, (нектарный мед)
$\frac{2,6 - 9,5}{4,8}$	$\frac{0,12 - 2,33}{1,43}$	$\frac{0,136 - 0,544}{0,284}$	$\frac{0,005 - 0,065}{0,038}$	Lipinska, Zalewski (1989)	Польша, (падевый мед)

Продолжение Таблицы 3.25

1	2	3	4	5	6
<1,0 – 3,9±4,4	< 1,0	< 0,2	< 0,005 – 0,01±0,01	Fakhimzadeh Lodenus (2000)	Финляндия (n – 36) dw**)
$\frac{0,2 - 12,2}{0,6}$	$\frac{0,01 - 0,08}{0,05}$			Еськов и др. (2001)	Удмуртия
$\frac{0,1 - 2,3}{1,3}$	$\frac{0,05 - 1,52}{0,8}$	$\frac{0,01 - 0,67}{0,14}$	$\frac{0,05 - 0,3}{0,06}$	Еськов и др.(2001)	Северо- Казахстан ская обл.
0,38 – 9,3	1,0 – 1,75	4,2 – 6,3	0,01 – 0,5	Rashed, Soltan (2002)	Египет
		$\frac{0,02 - 0,37}{0,1}$	$\frac{0,002 - 0,02}{0,005}$	Bogdanov et al. (2007)	Швейцария нектарный мед (n – 18)
		$\frac{0,02 - 0,52}{0,2}$	$\frac{0,004 - 0,06}{0,02}$	Bogdanov et al. (2007)	Швейцария падевый мед (n – 21)
$\frac{0,01 - 3,16}{1,06}$	$\frac{0,30 - 8,82}{3,30}$	$\frac{0 - 0,3}{0,045}$	$\frac{0 - 0,02}{0,004}$	Сокольский и др. (2004)	Россия, Красная поляна (n – 19)
	$\frac{0 - 0,09}{0,01}$		$\frac{0,31 - 0,34}{0,32}$	Erbilir, Erdogrul (2005)	Турция (n – 21)
1,1 – 24,2	0,25 – 1,10	0,017 – 0,03	0,010 – 0,021	Tuzen, Soylak (2005)	Турция (n – 60)
0,2 – 1,7	0,04 – 1,0	<0,005 – 0,03	0,001 – 0,009	Raeymaekers (2006)	Германия (n – 60)

Примечание. *) - все цифровые данные получены с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии (исключение Bogdanov et al., 2007 – метод масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); **) dw – сухое вещество.

Обнаруженное в нашем исследовании загрязнение ряда образцов цинком и кадмием свидетельствует о том, что в некоторых случаях ТМ могут содержаться в меде в аномальных концентрациях, превышающих ПДК. Это подтверждается

многочисленными данными других авторов (Bornus, 1975; Altmann, 1985; Hoffel, 1985; Leita et al., 1996).

Сотрудником института биогеографии г. Саарбрюккен (Германия) G. Altmann (1985) Pb и Cd определялся в образцах меда из района с высокой степенью загрязнения. Очень показательны полученные ею результаты в сопоставлении с данными I. Höffel (1985), сотрудником того же института, поскольку проводились по единым методикам. Максимальное значение Pb из загрязненного района Германии в 2,8 раза превышает значение из сельских районов, Cd - в 17 раз.

В Таблице 3.26 приведены результаты проверки значимости различий по критерию Вилкоксона для образцов меда и перги, отобранных из точек, относящихся к различным группам.

Таблица 3.26

Проверка значимости различий для образцов меда и перги
из загрязненных и фоновых районов

Элемент	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
P (мед)	0,082	0,089	0,84	0,007	0,20
P (перга)	0,69	0,02	0,68	0,40	0,99

Примечание. P – критический уровень значимости.

Сравнение выборок меда и перги из загрязненных и фоновых районов не выявило значимых различий между ними по большинству ТМ. Исключение составляет содержание в меде Pb. Только по этому элементу две выборки образцов меда различаются ($P < 0,01$). Для перги различие обнаруживается только для Cu ($P < 0,05$), что является трудно объяснимым фактом, с учетом выше проанализированных закономерностей, не обнаруживающих наличия загрязнения этим элементом. По-видимому, это связано с влиянием фактора ботанической принадлежности образцов перги, которое нивелирует влияние техногенного поступления ТМ. Это подтверждается результатами исследований другого автора (Коркина, 2009), по

данным которой на содержание ТМ в пыльцевой обножке в наибольшей степени оказывает ботаническое происхождение (доля влияния этого фактора варьирует от 67 до 96 % в зависимости от микроэлемента), в то время как доля влияния места (района) отбора проб составляет всего 15-41 %.

Первоначально, основываясь на литературных данных, мы исходили из предположения, что перга в большей степени, чем мед подходит для целей биоиндикации. Однако наши результаты показывают, что мед тоже может содержать важную информацию. Несмотря на то, что содержания ТМ в меде за небольшим исключением, не превышают санитарно-гигиенических нормативов, в целом они достоверно отражают степень загрязнения припасечных зон данными элементами (прежде всего цинком, кадмием и свинцом). Возможность использования перги в качестве биоиндикатора не подтвердилась. Причиной этого, вероятно, является смешанный видовой состав перги, сложенной в соты. При использовании в качестве биоиндикатора пыльцы, следует учитывать ее ботаническое происхождение, которое может существенно повлиять на интерпретацию результатов анализа.

3.6. Разработка и апробация биоиндикационного показателя загрязнения атмосферного воздуха в системе апимониторинга

Объектом исследования стали образцы (в среднем около 100 особей из каждой контрольной точки) различных функционально-возрастных групп пчел летней генерации (внутриульевые и фуражирующие), отобранных в пунктах контроля из колоний медоносных пчел на семи пасеках, расположенных в некоторых районах РТ, различных по уровню антропогенного загрязнения. (Таблица 3.27). Результаты определения содержания (Сi) тяжелых металлов (Mn, Zn, Cu, Ni, Pb) в образцах пчел двух функционально-возрастных групп (внутриульевых – v и фуражирующих – f), отобранных в ходе апимониторинга, приведены в Таблице 3.28.

Таблица 3.27

Пункты контроля на территории Республики Татарстан

№	Пункты контроля	Район РТ
1.	п. Муслюмово	Муслюмовский
2.	п. Тетеево	Лаишевский
3.	п. Бимери	Арский
4.	п. Актюба	Азнакаевский
5.	п. Морты	Елабужский
6.	г. Наб. Челны	Тукаевский
7.	п. Давлят	Альметьевский

Обнаружены статистически значимые различия в абсолютном содержании тяжелых металлов в двух группах пчел ($P = 0,0006 - 0,01$) в зависимости от элемента): содержание тяжелых металлов в образцах фуражирующих пчел больше, нежели в образцах внутриульевых, что согласуется с данными, полученными для других территорий (Скребнева, 2012 б; Лебедев, Мурашова, 2003; Höffel, Müller, 1983).

Выявленная закономерность позволяет предположить, что различие в содержании тяжелых металлов в двух группах фуражирующих и внутриульевых пчел, отобранных из различных местообитаний, при прочих равных условиях (биологические особенности пчел и геохимические характеристики территории) является результатом различия в степени их контакта с атмосферным воздухом в процессе функционирования.

В связи с этим в данной работе для исключения мешающего влияния физиологических особенностей организмов, функционирования пчелиных семей и геохимических факторов было произведено нормирование абсолютного содержания i -того металла в образцах фуражирующих пчел относительно характерного для внутриульевых.

Таблица 3.28

Содержание (Сi, мг/кг сухого вещества) тяжелых металлов в фуражирующих (f) и внутриульевых (v) пчелах и статистические показатели

Пункт *)		1	2	3	4	5	6	7	P _i **)
Mn	Ci,f	80,8 ±7,0	304,2 ±29,5	265,5 ±20,3	345,3 ±25,3	139,6 ±12,3	312,3 ±19,6	203,8 ±15,2	0,01
	Ci,v	57,1 ±3,7	118,1 ±9,4	107,7 ±7,9	181,2 ±15,3	43,6 ±2,9	126,4 ±10,5	47,6 ±3,1	
	Kс,i	1,41	2,58	2,46	1,91	3,20	2,47	4,28	
Zn	Ci,f	98,1 ±6,8	137,9 ±12,4	185,7 ±14,3	112,0 ±7,9	180,2 ±17,1	151,5 ±13,6	289,6 ±22,5	0,001
	Ci,v	88,4 ±6,4	78,4 ±5,9	85,9 ±6,3	67,6 ±5,4	76,4 ±7,0	80,0 ±6,9	101,7 ±9,2	
	Kс,i	1,11	1,76	2,16	1,66	2,36	1,89	2,85	
Cu	Ci,f	20,6 ±1,5	29,4 ±1,9	21,8 ±1,7	22,0 ±1,7	26,7 ±1,9	25,4 ±2,2	32,9 ±2,8	0,0006
	Ci,v	20,5 ±1,7	17,3 ±1,2	15,6 ±1,2	16,2 ±1,2	11,5 ±0,7	10,5 ±0,7	12,9 ±0,9	
	Kс,i	1,00	1,70	1,40	1,36	2,33	2,41	2,56	
Ni	Ci,f	0,63 ±0,05	2,78 ±0,23	2,69 ±0,21	0,89 ±0,08	0,87 ±0,07	2,33 ±0,20	1,35 ±0,11	0,007
	Ci,v	0,45 ±0,04	0,95 ±0,08	0,55 ±0,05	0,52 ±0,04	0,27 ±0,02	0,79 ±0,07	0,38 ±0,03	
	Kс,i	1,40	2,92	4,91	1,70	3,21	2,95	3,56	
Pb	Ci,f	1,57 ±0,13	4,47 ±0,39	4,66 ±0,35	1,81 ±0,15	1,69 ±0,10	4,22 ±0,35	4,99 ±0,47	0,002
	Ci,v	1,21 ±0,10	1,59 ±0,14	1,64 ±0,15	0,71 ±0,07	0,53 ±0,05	1,45 ±0,13	1,36 ±0,12	
	Kс,i	1,30	2,81	2,84	2,56	3,19	2,91	3,66	

Примечание. *) Нумерация пунктов контроля приведена в Таблице 3.27
 **) P - уровень статистической значимости различия Ci,f и Ci,v.

Получаемый при этом показатель ($K_{с,i} = C_{i,f}/C_{i,v}$), рассчитываемый как отношение содержания ($C_{i,f}$) элемента в пробе фуражирующих пчел к содержанию ($C_{i,v}$) того же элемента в пробе внутриульевых пчел, по своему физическому смыслу свободен от физиологических особенностей организмов, особенностей функционирования пчелиных семей (в том числе от ботанического происхождения потребляемого пчелами корма (нектара и пыльцы) и породной (расовой) принадлежности медоносных пчел), а также от геохимических факторов и вычленяет отклик организма пчелы на уровень загрязнения атмосферного воздуха водорастворимыми формами тяжелыми металлами.

Значение показателя $K_{с}$ имеет четкую тенденцию к росту при возрастании содержания тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Для обоснования этого положения в данной работе использованы результаты многолетних исследований загрязненности снежного покрова тяжелыми металлами на территории РТ в первом десятилетии XXI в. (Валетдинов и др., 2006; 2008).

Оценить реальный уровень загрязнения атмосферного воздуха крайне сложно, поскольку распределение выбросов сильно зависит от множества факторов, прежде всего от метеорологических условий. Традиционные методы анализа химических соединений в образцах воздуха для получения достоверной информации требуют большого числа измерения содержаний контролируемых параметров. Способность снежного покрова извлекать из атмосферного воздуха загрязняющие вещества, а также сорбировать на своей поверхности пылевые выпадения и аккумулировать их в своей массе широко используется для оценки загрязненности (Экогеохимия..., 1995). Исследование химического состава снежного покрова позволяет выявлять пространственное и временное распределение загрязнения и учитывать реальное поступление загрязняющих веществ на подстилающую поверхность на территориях с устойчивым снежным покровом.

В принципе, снежный покров, как естественный планшет-накопитель сухих и влажных выпадений из атмосферного воздуха, характеризует степень

загрязнения, как самих атмосферных осадков, так и атмосферного воздуха и последующего загрязнения наземных и водных экосистем. Поэтому количество тяжелых металлов, поступающих в процессах «мокрого вымывания снегом» и «сухого» выпадения пылевых и аэрозольных частиц, содержащихся в атмосферном воздухе, на подстилающую поверхность, является косвенным показателем совокупного загрязнения среды обитания (растений, атмосферного воздуха, почвы, почвенной влаги) водорастворимыми и взвешенными формами тяжелых металлов. Наличие количественной взаимосвязи между поступлением водорастворимых форм ТМ со снегом на единицу поверхности в единицу времени и их концентрацией в атмосферном воздухе позволяет использовать суммарный индекс загрязнения снежного покрова (СИЗсп) как меру степени загрязнения атмосферного воздуха и соотнести его с биоиндикационным показателем (Кс).

Экологическая оценка загрязненности территории ТМ по снеговому покрову традиционно проводилась путем сравнения фактических (абсолютных) содержаний в снеговой воде или пылевых выпадениях с концентрациями на фоновых участках. Недостатки способа (произволен выбор фонового участка, ежегодно имеют другое фоновое значение, фоновые значения различны для разных регионов, суммарный показатель загрязнения, полученный сложением коэффициентов содержаний элементов с разной токсичностью не отражает истинную степень вредности загрязненной среды. Для устранения недостатков Валетдинов с соавторами (Валетдинов и др., 2006; 2008) предложили, во-первых, оценивать уровень загрязнения не по содержания в снеговой воде, а по определению массы поступающих веществ на единицу площади в течение зимнего периода, а во-вторых, предложил нормировать фактические поступления по отношению к предельно-допустимым поступлениям (ПДП). ПДП - это количество загрязняющего вещества, поступающего на единицу площади в единицу времени в количествах, образующих содержания, не превышающие установленные ПДК для водоемов (Экологический словарь, 1993). ПДП =

ПДК* $m_{\text{ср.}}$ мг/ ($\text{м}^2 \cdot \text{т}$), где $m_{\text{ср}}$ - средняя масса снега на 1 м^2 за 5 зимних месяцев, определенная по результатам многолетних наблюдений.

Индекс загрязнения снежного покрова (ИЗсп для одного элемента в точке отбора проб) определяется по формуле: $\text{ИЗсп} = \text{Фактическое поступление} / \text{ПДП}$. СИЗсп определяется суммированием единичных индексов. Используется как критерий загрязненности снежного покрова суммой элементов в точке отбора проб.

Для решения поставленной задачи в данной работе выбрана величина суммарного индекса загрязненности (СИЗ₅) снежного покрова водорастворимыми формами пяти тяжелых металлов (Cu, Mn, Zn, Ni, Pb), которая является показателем суммарного загрязнения атмосферного воздуха (Валетдинов и др., 2006; 2008).

Таблица 3.29

Значения биоиндикационного показателя и показателя загрязненности снежного покрова водорастворимыми формами тяжелых металлов (Cu, Mn, Zn, Ni и Pb)

Пункт *)	СИЗ ₅	Кс
1.	2,18	6,23
2.	4,72	11,77
3.	8,26	13,78
4.	10,98	9,18
5.	13,95	14,29
6.	14,31	12,63
7.	16,62	16,90

Примечание. *) Пункты контроля приведены в Таблице 3.27.

Суммарный нормированный биоиндикационный показатель для всех исследованных элементов $K_c = \sum_{i=1}^5 K_{c,i}$ изменяется в интервале от 6,00 до 17,00 и представляет собой безразмерную величину, характеризующую суммарную концентрацию водорастворимых форм тяжелых металлов в атмосферном воздухе.

Значения биоиндикационного показателя K_c и показателя загрязненности снежного покрова водорастворимыми формами тяжелых металлов $СИЗ_5$, отражающего суммарное загрязнение атмосферного воздуха водорастворимыми формами тяжелых металлов для исследованных населенных пунктов РТ, приведены в Таблице 3.29.

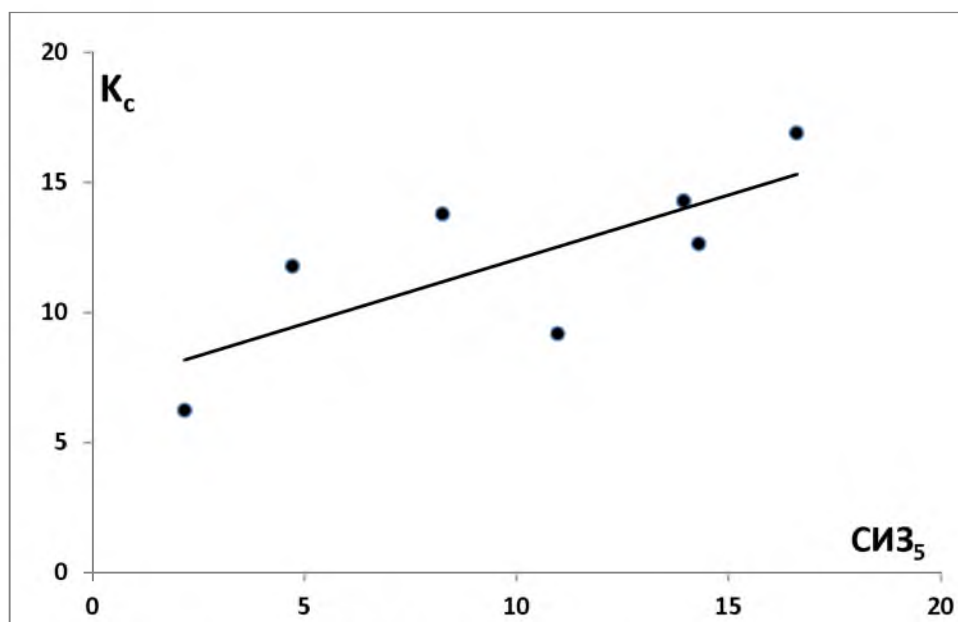


Рисунок 3.32 Взаимосвязь между нормированным биоиндикационным показателем (K_c) и показателем загрязненности атмосферного воздуха водорастворимыми формами тяжелых металлов ($СИЗ_5$)

Взаимосвязь между нормированным биоиндикационным показателем K_c и суммарным индексом загрязненности снежного покрова водорастворимыми формами тяжелых металлов $СИЗ_5$ приведена на Рисунке 3.32 и выражается уравнением регрессии.

$$K_c = 0,49 СИЗ_5 + 7,09; r = 0,75$$

Коэффициент корреляции ($r = 0,75$) является значимым на уровне $\alpha = 0,05$. Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 , показывающий степень соответствия трендовой модели исходным данным, составляет 57 %.

Заключение. Таким образом, в данной работе разработан новый методический подход к оценке уровня загрязнения атмосферного воздуха ТМ методом апимониторинга на основе использования информативного биоиндикационного показателя ($K_c = C_{i,f}/C_{i,v}$), не зависящего от геохимических особенностей региона, от ботанического происхождения потребляемого пчелами корма (нектара и пыльцы) и расовой (породной) принадлежности медоносных пчел. Его величина зависит преимущественно от уровня загрязнения атмосферного воздуха. Использование данной методики на практике, дополняя существующие методы мониторинга, позволит снизить влияние физиологических особенностей организмов, особенностей функционирования пчелиных семей, геохимических аномалий и других факторов на интерпретацию результатов исследования, связанных с атмосферным компонентом загрязнения. Это существенно повышает объективность и надежность оценки экологической ситуации при обследовании и картировании больших территорий. Результаты исследований, включающих пространственно распределенные данные, могут стать теоретической основой для последующей разработки шкалы для разграничения территорий по степени загрязнения ТМ с градацией значений от слабого и умеренного уровней до среднего и высокого.

ВЫВОДЫ

1. На основе результатов многолетнего апимониторинга на территории РТ и некоторых районов ПФО обоснован алгоритм проведения полевых исследований, основные этапы которого последовательно снижают влияние геохимических особенностей региона, ботанического происхождения потребляемого пчелами корма (нектара и пыльцы) и расовой (породной) принадлежности медоносных пчел на интерпретацию результатов биоиндикации. Определены диапазоны содержания тяжелых металлов в пчелах и продуктах пчеловодства. Выявлены следующие ряды по возрастанию содержания элементов в организме пчел: $Cd < Cr < Ni < Co < Pb < Cu < Mn < Zn < Fe$; в меде и перге: $Cd < Pb < Ni < Cu < Zn$.

2. Выявлены значимые различия в содержании Cu, Ni, Zn, Mn ($P < 0,0003 - 0,04$) в организме внутриульевых пчел зимней и летне-осенней генерации. Для летне-осенней группы данной категории пчел было выявлено, что индикативным значением в отношении антропогенного загрязнения обладают Pb ($P < 0,001$), Zn ($P < 0,02$) и Cr ($P < 0,05$). Для смешанных образцов (внутриульевых и фуражирующих) пчел индикативное значение имеет большее число тяжелых металлов (Cd ($P < 0,033$), Pb ($P < 0,0000$), Zn ($P < 0,014$), Mn ($P < 0,031$), Fe ($P < 0,022$)) по сравнению с внутриульевыми пчелами.

3. Обнаружены статистически значимые различия в содержании Fe, Zn, Mn, Cu, Pb, Co, Ni и Cd в образцах пчел различных функционально-возрастных групп, отобранных из одного местообитания ($P < 0,001 - 0,05$): содержание тяжелых металлов в организме фуражирующих пчел превышает характерное для внутриульевых.

4. Продукты пчеловодства (мед, перга) могут быть рекомендованы в качестве биоиндикаторов состояния окружающей среды с учетом их ботанического происхождения. Сравнение образцов, отобранных на пасеках в загрязненных и фоновых районах, не выявило значимых различий между ними практически по всем тяжелым металлам, за исключением Pb ($P < 0,01$) для меда и

Cu ($P < 0,05$) для перги, что может быть связано с их полифлорностью. Обнаруженное превышение санитарно-гигиенических нормативов по Pb и Cd для пищевых продуктов в нескольких образцах меда позволяет рекомендовать анализ тяжелых металлов в образцах меда в качестве дополнительного (проверочного) теста для подтверждения информации, полученной при анализе образцов пчел.

5. Выявлены различия парных ассоциаций элементов, характерные для организма пчел, обитающих в фоновых (Cu - Zn, $R=0,46$) и загрязненных (Cd-Zn, Cd-Mn, Cu-Zn, Zn-Mn, $R = 0,41-0,68$) районах, свидетельствующие о нарушении естественного баланса микроэлементов в условиях антропогенного воздействия.

6. На основе выявленных в работе закономерностей накопления тяжелых металлов в медоносных пчелах и продуктах пчеловодства разработан методический подход к биоиндикации загрязнения атмосферного воздуха. В качестве информативного показателя предложен приведенный биоиндикационный показатель ($K_{с,i}$), рассчитываемый как отношение содержания ($C_{i,f}$) элемента в образце фуражирующих пчел к содержанию ($C_{i,v}$) того же элемента в образце внутриульевых пчел: $K_{с} = C_{i,f}/C_{i,v}$ адекватно характеризующий уровень атмосферного загрязнения водорастворимыми формами тяжелых металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апимониторинг в системе контроля загрязнения окружающей среды / Ф.С. Билалов, Л. А. Скребнева, В.З. Латыпова. // Казань: Изд-во КГУ, 2010. – 264 с.
2. Билалов, Ф.С. Использование пчел и продуктов пчеловодства для мониторинга антропогенного воздействия / Ф.С. Билалов, Л. А. Скребнева, Б.И. Колупаев / Тезисы докладов научной конференции «Экологические проблемы охраны живой природы». – М., 1990. – Ч. 3. – С. 108 – 109.
3. Билалов, Ф.С. Компьютерное сопровождение апи-мониторинга / Ф.С. Билалов, С.С. Мухарамова, Л.А. Скребнева // Казанский медицинский журнал. – 1992. – Т. 73. – № 4. – С.292 –295.
4. Билалов, Ф. С. Контроль загрязнения окружающей среды с помощью пчел и продуктов пчеловодства (апи-мониторинг) / Ф. С. Билалов, Б. И. Колупаев, Ю.С. Котов, С.С. Мухарамова, Л.А. Скребнева // Эколого-токсикологическая характеристика г. Казани и пригородной зоны: сборник статей. – Казань: Изд-во КГУ, 1991а – С. 130 – 137.
5. Билалов, Ф. С. Определение загрязнения окружающей среды методами апи-мониторинга / Ф. С. Билалов, С. А. Лучкина, Л. А. Скребнева, И. В.Овчинников, Ю.С. Котов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Экологические проблемы фармакологии и токсикологии». – Казань, 1990. – С. 15 – 16.
6. Билалов, Ф. С. Определение загрязнения окружающей среды с помощью апи-мониторинга / Ф. С. Билалов, Б. И. Колупаев, Л. А. Скребнева // Эколого-токсикологическая характеристика г. Казани и пригородной зоны: сборник статей. – Казань: Изд-во КГУ, 1991б. – С.78 – 86.
7. Билалов, Ф.С. Пчелопродукты и контроль окружающей среды / Ф.С. Билалов, Б.И. Колупаев, Ю.С. Котов, С.С. Мухарамова, Л.А. Скребнева // Пчеловодство. – 1992. – № 9/12. – С. 4 – 6.

8. Безель, В.С. Экологическая токсикология: популяционный и биоценотический аспекты / В.С. Безель; под общ. ред. Е.Л. Воробейчика. - Екатеринбург: Гошицкий. - 2006. - 280 с.
9. Биогеохимические основы экологического нормирования / В.Н. Башкин, Е.В. Евстафьева, В.В. Снакин (и др.); ред. Иванов М. В. - М.: Наука, 1993. - 304 с.
10. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / под ред. Р. Шуберта. - М.: Мир, 1988. - 350 с.
11. Бондарева, Н. В. Использование медоносных пчел как биоиндикаторов загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами / Н. В. Бондарева // Главный зоотехник. - 2006. - № 8. - С. 44 - 45.
12. Боровиков, В. П. Популярное введение в программу Statistica / В. П. Боровиков. - М: КомпьютерПресс, 1998. - 267 с.
13. Бурдин, К.С. Основы биологического мониторинга / К.С. Бурдин. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 158 с.
14. Бязров, Л. Г. Лишайники в экологическом мониторинге / Л.Г. Бязров. - М.: Научный мир, 2002. - 336 с.
15. Валетдинов, А.Р. Эколого-геохимическая оценка загрязненности территории Республики Татарстан тяжелыми металлами (водорастворимые формы) по результатам мониторинга снежного покрова / А.Р. Валетдинов, Ф.Р. Валетдинов, А.Т. Горшкова, О.Ю. Тарасов, Р.Р. Шагидуллин, А.П. Шлычков, А.И. Щеповских // Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии. - 2006. - № 1 (27). — С. 69-75.
16. Валетдинов А.Р. Нормирование интенсивности загрязнения снежного покрова химическими элементами (на примере Республики Татарстан и ее крупных промышленных центров) / А.Р. Валетдинов, Р.К.Валетдинов, Ф.Р.Валетдинов, А.Т. Горшкова, С.В. Фридланд, А.П. Шлычков // Безопасность жизнедеятельности. - 2008. - № 10. — С. 17 - 20.
17. Васильева, Е. Н. Пчелы / Е. Н. Васильева, И. А. Халифман. - М.: Молодая гвардия, 1981. - 304 с.

18. Воскресенский, В. С. Экологические особенности древесных растений в урбанизированной среде: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Воскресенский Владимир Станиславович. – Казань, 2011. – 22 с.
19. Губин, А.Ф. Цветы и пчелы / А.Ф. Губин, И.А. Халифман. – М.: Московский рабочий, 1958. – 104 с.
20. Гублер, Е.В. Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях / Е. В. Гублер, А. А. Генкин — Л.: Медицина, 1973. — 142 с.
21. Гоннэ, М. Попытка использования меда в качестве экологических показателей для контроля загрязнения атмосферы / М. Гоннэ, Р. Геннелон, П. Лави // Материалы 25 Международного конгресса по пчеловодству. Гренобль, 8 – 14 сентября 1975. – Бухарест: Изд-во Апимондия, 1975. – С. 436 – 437.
22. ГОСТ 26929–86. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – URL: <http://gosexpert.ru/> (дата обращения: 01.04.2013).
23. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2008 году. Казань. Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань: Изд-во «Заман», 2009. – 532 с.
24. Данилов, Н. И. Мед-индикатор загрязнения атмосферы / Н. И Данилов, С. Н. Макаров // Пчеловодство. – 1989. – № 9. – С. 45.
25. Дмитриев, М. Т. Пчелы и проблемы окружающей среды / М.Т. Дмитриев, Е. Г. Растянников, А.Г. Малышева // Пчеловодство. – 1986. – № 8. – С. 11 – 12.
26. Добровольский, В. В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский. – М.: Изд-во Академия. – 2003. – 400 с.
27. Еськов, Е.К. Экология медоносной пчелы / Е. К. Еськов. – Рязань: Русское слово, 1995. – 392 с.
28. Еськов, Е. К. Влияние загрязнения свинцом и кадмием углеводного корма пчел на их физиологическое состояние и жизнеспособность / Е. К. Еськов, Г. С.

Ярошевич, М.Д. Еськова, Г.А. Кострова, Г. М. Ракипова / Материалы 2-й Международной, 4-й Всероссийской научно-практической конференции. Псков (Россия), 17-18 марта 2007 г. – М., 2007. – С. 22 – 31.

29. Еськов, Е. К. Аккумуляция тяжелых металлов в теле пчел / Е. К. Еськов, Г. С. Ярошевич, М. Д. Еськова, Г.А. Кострова, Г. М. Ракипова // Пчеловодство. – 2008. – № 2. – С. 14 – 16.

30. Еськов, Е. К. Накопление свинца и кадмия медоносной растительностью / Е. К. Еськов, М. Д. Еськова, Н. П. Короткова, Г. С. Ярошевич // Пчеловодство. – 2011. – № 8. – С. 6 – 8.

31. Еськов, Е. К. Содержание тяжелых металлов в почве, пчелах и продуктах пчеловодства / Е. К. Еськов, К. Е. Еськов, Л. М. Колбина, В. В. Максимов, Р. Г. Хисматуллин, О. Г. Яковлев // Пчеловодство. – 2001. – № 4. – С. 14 – 15.

32. Еськов, Е. К. Техногенные загрязнения природной среды и пчелы / Е. К. Еськов // Пчеловодство. – 2006. – № 7. – С. 10 – 13.

33. Железкова, И. Медоносните пчели и техните продукти като биоиндикатори за замърсяването на околната среда / И. Железкова, М. Маринова, К. Геркулова // Животновъдни науки. – 2002. – Т.39. – № 4. – 5. – С. 154 – 157.

34. Жеребкин, М. В. О некоторых физиологических изменениях в организме медоносных пчел при подготовке их к зиме / М. В. Жеребкин, Я. Д. Шагун // Ученые записки НИИП. – 1971. – Вестник № 20. – С. 1 – 22.

35. Иванов, Ц. Содержание некоторых макро-, олиго- и микроэлементов в пчелином меде, маточном молочке и цветочной пыльце / Ц. Иванов, Й. Червенакова // Животновъдни науки. – 1984. – № 6. – С. 65 – 69.

36. Илларионов, А. И. Ксенобиотики в пчелах и продуктах пчеловодств / А. И. Илларионов, А. А. Деркач // Агрехимия. – 2008. – № 3. – С. 85 – 96.

37. Кайяс, А. Пыльца / А. Кайяс. – Бухарест: Изд-во Апимондия, 1968. – 84 с.

38. Ковальский, В. В. Геохимическая экология / В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.

39. Ковальчук, И.И. Содержание тяжелых металлов в организме пчел и их продукции / И. И. Ковальчук // Пчеловодство, 2012. – №2 – С. 6-7.
40. Колбина, Л.М. Контроль за состоянием окружающей среды с помощью медоносных пчел и их продуктов на территории Удмуртской республики / Л.М. Колбина, О.Г. Яковлев // Экология и охрана пчелиных. Сборник научных докладов 2-й Международной научной конференции. Саранск, 27 – 29 мая 1998 г. – Саранск, 1998. – С. 85 – 88.
41. Коркина, В. И. Пыльцевая обножка медоносных пчел как индикатор в апимониторинге загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Коркина Валентина Игоревна. – Новосибирск, 2009. – 18 с.
42. Кривоуцкий, Д.А. Биоиндикация в системе наук о контроле состояния окружающей человека среды / Д.А. Кривоуцкий // Проблемы экологии. Материалы I Учредительного совещания академий наук социалистических стран по проблемам экологии: сборник статей. – Суздаль, 1990. – С. 42 – 69.
43. Кривоуцкий, Д.А. Животные в биогенном круговороте веществ / Д.А. Кривоуцкий, А.Д. Покаржевский. – М.: Знание, 1986. – 62 с.
44. Кривоуцкий, Д. А. Животный мир суши как объект биоиндикации состояния окружающей среды / Д. А. Кривоуцкий, Э. Новакова, Л. В. Кузнецова // Прикладные аспекты программы «Человек и биосфера»: сборник статей. – М. 1983. – С. 27 – 36.
45. Кривцов, Н. И. Получение и использование продуктов пчеловодства / Н. И. Кривцов, В. И. Лебедев. – М.: Нива России, 1993. – 285 с.
46. Кривцов, Н. И. Современное состояние российского пчеловодства / Н. И. Кривцов / Материалы 4-й Международной научно-практической конференции «Пчеловодство - XXI век». Москва, 4–5 сентября 2003. – М. – 2003. – С. 3 – 7.
47. Кривцов, Н.И. Юбилей института пчеловодства / Н. И. Кривцов, Я. Л. Шагун // Пчеловодство. – 2000. – № 2. – С. 3 – 6.

48. Лебедев, В.И. Экологическая чистота продуктов пчеловодства / В. И. Лебедев, Е.А. Мурашова // Пчеловодство. – 2003. – № 4. – С. 42 – 44.
49. Ломаев, Г.В. Динамика накопления железа в организме пчелы и продуктах ее деятельности / Г.В. Ломаев, Н. В. Бондарева / Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Вопросы экологии и природопользования в аграрном секторе». Ижевск, 20 – 23 июня 2003. – М.: АНК, 2003. – С. 171 – 180.
50. Лопес, М. Загрязнение пыльцы органическими веществами из атмосферы / М. Лопес, К. Никотра // Материалы 25 Международного конгресса по пчеловодству. Гренобль, 8 – 14 сентября 1975. – Бухарест: Изд-во Апимондия, 1975. – С. 479 – 482.
51. Макаров, Ю.И. Тяжелые металлы и радионуклиды в теле пчел и продуктах пчеловодства / Ю. И. Макаров, А. А. Светлов, Т. Л. Черятникова, Т. Н. Призова, М. В. Гончарова, Г. Н. Якушева // Пчеловодство. – 1995. – № 2. – С. 22 – 23.
52. Макаров, Ю. И. Апимониторинг в воспроизводстве биоценозов / Ю. И. Макаров, И. Н. Мишин, И. Ю. Макаров // Пчеловодство. – 1999. – № 4. – С. 10 – 12.
53. Максимов, В. В. Содержание тяжелых металлов в продуктах пчеловодства, собранных пчелами в зонах техногенных аномалий / В. В. Максимов // Экология и охрана пчелиных. Сборник докладов 2-й Международной научной конференции. Саранск, 27–29 мая 1998 г. – Саранск, 1998. – С. 127 – 129.
54. Максимов, В. В. Влияние техногенных загрязнений на состояние пчел и продукты пчеловодства: автореф. дис.... канд. биол. наук: 06.02.04 / Максимов Виктор Васильевич. – М., 2002. – 21 с.
55. Мельниченко, А. Н. Актуальные проблемы экологии и взаимосвязной эволюции пчел и энтомофильных растений / А. Н. Мельниченко // Проблемы экологии и взаимосвязной эволюции пчел и энтомофильных растений: сборник статей. – Горький: Изд-во ГГУ, 1972. – С. 3 – 10.
56. Методические указания «Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье» Утверждены

Государственным комитетом санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации 25 декабря 1992 г. N 01-19/47-11. – URL: <http://bestpravo.ru/> (дата обращения: 01.04.2013).

57. Морева, Л.В. Медоносная пчела – индикатор состояния окружающей среды / Л. В. Морева, А. А. Ефименко // Пчеловодство. – 2011. – № 9. – С. 12 – 13.

58. Мурашова, Е. А. Биотехнологические аспекты производства экологически чистых продуктов пчеловодства: автореф. дис.... канд. с.-х. наук: 06.02.04 / Мурашова Елена Анатольевна. – Рязань, 2004. – 21 с.

59. Наглядная статистика. Используем R! / А. Б. Шипунов, Е.М. Балдин, П. А. Волкова, А. И. Коробейников, С. А. Назарова, С. В. Петров, В. Г. Суфиянов. – М.: ДМК Пресс, 2012. – 298 с.

60. Неверова, О.А. Применение фитоиндикации в оценке загрязнения окружающей среды / О.А. Неверова // Биосфера. – 2009. – Т. 1. - № 1. – С. 82 – 92.

61. Никаноров, А.М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А. М. Никаноров, А.В. Жулидов. – М.: Гидрометеиздат. 1991 – 312 с.

62. Осинцева, Л.А. Пчелиная обножка – индикатор состояния окружающей среды / Л. А. Осинцева // Пчеловодство. – 2004. – № 3. – С. 10 – 11.

63. Осинцева, Л. А. Апимониторинг загрязненности г. Новосибирска тяжелыми металлами с использованием пыльцевой обножки медоносных пчел /Л.А. Осинцева В. И. Коркина // Научно-теоретический журнал «Фундаментальные исследования». – 2009. – №7. – С. 17-18.

64. Пашаян, С.А. Свойства миграции тяжелых металлов / С.А. Пашаян / Пчеловодство. – 2006. – № 9. – С. 12 – 13.

65. Пашаян, С.А. Эколого-биологические основы, определяющие резистентность пчел к заболеваниям: автореф. дис. ... док. биол. наук: 03.02.14 / Пашаян Сусанна Арестовна – Екатеринбург, 2012. – 41 с.

66. Покаржевский, А.Д. Геохимическая экология наземных животных / А.Д. Покаржевский. – М.: Наука, 1985. – 230 с.

67. Поправко, С.А. Растения и пчелы/ С.А. Поправко. – М.: Агропромиздат, 1985. – 240 с.
68. Пшеничная, Е.А. Пчелы и продукты пчеловодства, как индикаторы окружающей среды / Е.А. Пшеничная // Пчеловодство. – 2010. – № 5. – С. 46.
69. Русакова, Т.М. Новая методика определения тяжелых металлов в продуктах пчеловодства / Т.М. Русакова, Л.В. Репникова, В.М. Мартынова // Пчеловодство. – 2001. – № 2. – С. 52 – 53.
70. Русакова, Т.М. Исследование токсичных элементов / Т.М. Русакова, Л.А. Бурмистрова, Л.В. Репникова, Е.А. Вахонина, М. Н. Харитонов, В. М. Мартынова, Н. В. Будникова // Пчеловодство. – 2006. – № 9. – С. 10 – 13.
71. Саэт, Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е. П. Янин // М.: "Недра", 1990. – 335 с.
72. СанПиН 2.3.2.1078-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы "Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов" – М.: Минздрав РФ, 2002. – URL: <http://blanker.ru/doc/sanpin-2-3-2-1078-01> (дата обращения: 01.04.2013).
73. Сокольский, С.С. Экологически чистая продукция Красной поляны / С.С. Сокольский, Т.М. Русакова, Л.В. Репникова, М. В. Мартынова // Пчеловодство. – 2004. – № 6. – С. 12.
74. Соловьев, В.В. Особенности получения экологически чистой продукции пчеловодства в условиях Новгородской области: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Соловьев Владимир Викторович – М., 2003. – 18 с.
75. Степанов, А.М. Методология биоиндикации и фонового мониторинга экосистем / А.М. Степанов // Экотоксикология и охрана природы: сборник статей. – М.: Наука, 1988. – С. 28 – 108.
76. Степанов, А.М. Биоиндикация на уровне экосистем / А.М. Степанов // Биоиндикация и биомониторинг: сборник статей. – М.: Наука, 1991. – С. 59 – 64.
77. Таранов, Г. Ф. Анатомия и физиология медоносных пчел / Г. Ф. Таранов. – М.: Колос, 1968. – 344 с.

78. Таранов, Г.Ф. Корма и кормление пчел / Г.Ф. Таранов. – М.: Россельхозиздат, 1986. – 160 с.
79. Тошков, А., Пчелите и замърсяването на околната среда / А. Тошков, М. Шабанов // Природа и знание. – 1984. – Т.35. – № 2. – С. 30.
80. Туктаров, В. Р. Морфофункциональная характеристика изолированных клеток жирового тела медоносных пчел / В.Р. Туктаров, З. Б. Ишмеева // Пчеловодство и апитерапия. 2005. – № 4. – С. 30 – 31.
81. Туктарова, Ю. В. Автомобильное загрязнение и качество продуктов пчел / Ю.В.Туктарова, Р. Г. Фархутдинов // Пчеловодство. – 2010. – № 4. – С.10 – 11.
82. Фэгри, К. Основы экологии опыления / К. Фэгри, Л. Пэйл. – М.: Мир, 1982. – 380 с.
83. Хавезов, И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
84. Харитонов, Н. Н. Связанная вода в теле пчел и зимостойкость / Н. Н. Харитонов // Пчеловодство. – 2002. – № 6. – С. 20 – 21.
85. Харитонов, М. Н. Пыльцевая обножка и перга: Содержание биохимических и минеральных компонентов. Микробиологическая чистота / М. Н. Харитонов // Материалы Международной конференции «Пчеловодство – XXI век». Москва, Международная промышленная академия, 19-22 мая 2008. – М. – С. 372 – 378.
86. Чудаков, В. Г. Технология продуктов пчеловодства / В. Г. Чудаков. – М.: Колос, 1979. – 160 с.
87. Шабаршов, И. А. Пчела и человек / И. А. Шабаршов. – М.: ОАО «Щербинская типография», 2008. – 436 с.
88. Экогеохимия городских ландшафтов / Под редакцией Н.С. Касимова – Москва: Изд-во МГУ, 1995. – 336 с
89. Экологический мониторинг / под ред. Т. Я. Ашихминой. – М.: Академический проект, 2006. – 416 с.
90. Экологический словарь. - М.: Конкорд ЛТД - Экопром, 1993. – 208 с.

91. Яковлева, И. Н. Физиологическая характеристика осенних пчел / И. Н. Яковлева // Пчеловодство. – 1978. – № 3. – С. 21 – 22.
92. Altmann, G. Belastung von Blütenhonig mit Schwermetallen und ihre Herkunft / Altmann G. // Apidologie. – 1985. – Vol.16, № 3. – P. 197 – 198.
93. Barisic, D. Radionuclides and selected elements in soil and honey from Gorski Kotar, Croatia / D. Barisic, A. Vertacnik, J. Bromenshenk, N. Kezic, S. Lulic, M. Hus, P. Kraljevic, M. Simpraga, Z. Seletkovic // Apidologie. – 1999. – № 30. – P. 277 – 287.
94. Bastías, J. M. Honey as a bioindicator of arsenic contamination due to volcanic and mining activities in Chile / J. M. Bastías, P. Jambon, O. Muñoz, N. Manquián, P. Bahamonde, M. Neira // Chilean journal of agricultural research, 2013. – Vol. 73, №2. – P. 147-153.
95. Bianu, E. Honeybees – bioindicators in a heavy metals polluted area / E. Bianu., D. Nica / Second European conf. of Apidology. Prague. 10-14th September 2006. – Prague. – P.85.
96. Bogdanov, S. Bienenvolk und Schadstoffbelastung /S. Bogdanov // Bienenwelt. – 1989. – Vol. 31, № 6. – P. 125 – 128.
97. Bogdanov, S. Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects / S. Bogdanov, M. Haldimann, W. Luginbuhl, P. Gallmann // Journal of ApiCultural Research and Bee World. – 2007. – Vol.46, №4. – P. 269 – 275.
98. Bogdanov, S. Rueckstandsgefahren fur Bienenproducte Teil 2: Belastung aus Landwirtschaft und Umwelt / S. Bogdanov, A. Imdorf, J.Charriere, P. Fluri, V. Kilchenmann // Allgemeine Deutsche Imkerzeitung. – 2003. – Vol.37, №1. – P. 19 – 21.
99. Bogdanov, S. Contaminants of bee products / S. Bogdanov // Apidologie. 2006. – № 37. — P. 1-18
100. Bornus, L. Poisoning by lead in industrial areas / L. Bornus / 25 Int. Congress, Grenoble. – Apimondia, Bearest, 1975. – P. 417 – 418.
101. Bromenshenk, J. J. Population dynamics of honey-bee nucleus colonies exposed to industrial pollutants / J. J. Bromenshenk, J. L. Gudatis, S. R. Carlson, J. M. Thomas, M. A. Simmons // Apidologie. – 1991. – Vol. 22, № 4. – P. 359 – 369.

102. Bromenshenk, J. J. Monitoring Air Pollution: More Work for Honeybees / J. J. Bromenshenk // *West Wildlands*. – 1985. – № 3. – P. 2 – 7.
103. Bromenshenk, J. J. Pollution monitoring of Puget Sound with honeybees / J. J. Bromenshenk, S. R. Carlson, M. A. Simmons, J. M. Thomas // *Science*. – 1985. – № 27. – P. 632 – 634.
104. Celli, G. Monitoraggio con api della presenza dei Ditiocarbammati nell'ambiente (1983 – 1986). / G. Celli, C. Porrini, F. Raboni / *Bollettino dell'Istituto di Entomologia "Guido Grandi" dell'Università degli Studi di Bologna*. – 1988. – № 43. – P. 195 – 205.
105. Conti, M. Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination / M. Conti, F. Botre / *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2001. – № 69. – P. 267 – 282.
106. Couvillon, M. J. Environmental consultancy: dancing bee bioindicators to evaluate landscape “health” / M. J. Couvillon, F. L. Ratnieks // *Frontiers in Ecology and Evolution*, 2015. – Vol. 3. – P. 1-8.
107. Cozmuta, M. Lead Traceability along Soil-Melliferous Flora-Bee Family-APIARY Products Chain / M. Cozmuta, A. Bretan, L. M. Cozmuta, L. Nicula, A. Peter // *Journal of Environmental Monitoring*, 2012. – Vol. 14, № 6. – P. 1622 -1630.
108. Eckert J. E. Flight of the Honey Bee / J. E. Eckert // *American Bee Journal*. – 1955. – № 10. – P. 95.
109. Erbilir, F. Determination of heavy metals in Kahramanmaraş citi, Turkey / F. Erbilir, O. Erdogru // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2005. – № 109. – P. 181 – 187.
110. Fakhimzadeh, K. Heavy metals in Finnish bees, pollen and honey / K. Fakhimzadeh, M. Lodenius / *Proceedings of XXXVI Congress Apimondia*, 12-17 Sept. 1999. – Vancouver, Canada. – P. 270.
111. Fakhimzadeh, K. Honey, Pollen and Bees as Indicator of Metal Pollution / K. Fakhimzadeh, M. Lodenius // *Acta Universitatis Carolinae Environmentalica*. – 2000. – № 1. – P. 13 – 20.

112. Gallina A. Heavy metal contamination in Veneto Region (Northern Italy) an overview of situation 2003-2004/ A. Gallina, A. Baggio, F. Mutinelli / Abstracts of 39th Apimondia International apiCultural Congress, August 21-26 th 2005. – Dublin, Ireland. – P. 145 – 146.
113. Garcia, J. C. Preliminary Chemometric Study on the Use as an Environmental Marker in Galicia (Norhwestern Spain) / J. C. Garcia, R. I. Rodrigues, R. M. Crecente, J. B. Garcia, S. G. Martin, C. H. Latorre // Journal Agric. Food Chem. 2006. – №54. – P. 7206 – 7212.
114. Höffel, I. Schwermetalle in Bienen und Bienenprodukten / I. Höffel // Apidologie. – 1985. – Vol.16, №3. – P. 196 – 197.
115. Höffel, I., Müller P. Schwermetallrückstände in Honigbienen in einem Okosystem (Saarbrücken) / I. Höffel, P. Muller // Forums Stadte – Hygiene. 1983. Juli/August. – №34. – P. 191 – 193.
116. Hoopingarner, R. A. Grop pollination / R. A. Hoopingarner, G. D. Waller /In: Graham J. The hive and the honeybee. – Hamilton, Illinois: Dadant and Sons, 1992. – P. 1043 – 1082.
117. Hussein, M. Heavy metals content in Egyptian honeys / M. Hussein // XXXXIII International Apicultural Congress, Scientific Program “Beyond The Hive: Beekeeping & Global Challenges”. – Kyiv, Ukraine, 2013. – P. 365.
118. Jones, K. C. Honey as an indicator of Heavy metal contamination / K. C. Jones // Water, Air and Soil Pollution. – 1987. – №33. – P. 179 – 189.
119. Korosec, M. Transfer of elements from soil through plants into honey / M. Korosec, T. Golob, P. Boznar // XXXXIII International Apicultural Congress 29 September – 04 October 2013, Kyiv, Ukraine. Scientific Program “Beyond The Hive: Beekeeping & Global Challenges”. – P. 325 – 326.
120. Lambert, O. Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination / O. Lambert, M. Piroux, S. Puyo, C. Thorin, M. Larhantec, F. Delbac, H. Pouliquen // Environmental Pollution. – 2012. – №170. – P.254 – 259.

121. Leita, L. Investigation of the use of honey bees and honey bee products to assess heavy metals contamination / L. Leita, G. Muhlbachova, S. Cesco, R. Barbattini // *Environmental Monitoring and Assessment*. October 1996. – Vol. 43, № 1. – P. 1 – 9.
122. Liakos, V. Population dynamics of bee colonies located in airborne contaminated regions / V. Liakos, Z. Polyzopoulou, N. Roumpies // *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*. – 2002. – Vol.53, №3. – P. 219 – 227.
123. Lipinska, J. Zawartosc w produktach pszczelich mikroelementow oraz pierwiastkow szkodliwych dla zdrowia czlowieka / J. Lipinska, W. Zalewski // *Pszczelnicze zeszyty naukowe*. – 1989. – №33. – P. 113 – 120.
124. Lizunova, A. Heavy metals and products from beekeeping / A. Lizunova, N. Vorobyova // XXXXIII International Apicultural Congress, Scientific Program “Beyond The Hive: Beekeeping & Global Challenges”. – Kyiv, Ukraine, 2013. – P. 315-316.
125. Mercuri, A. Mellissopalynological analysis applied to air pollution studies in urban areas of Modena and Reggio Emilia (Italy) / A. Mercuri, C. Porrini // *Aerobiologia*. – 1991. – №7. – P. 38 – 48.
126. Özcan, M.M. Determination of heavy metals in bee honey with connected and not connected metal wires using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) / M.M. Özcan, F.Y. Al-Juhaimi // *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012. – Vol. 184, № 4. – P. 2373– 2375.
127. Phillips, D.J.H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review // *Environ. Pollut.* – 1977. – Vol. 13. – P. 317–381.
128. Porrini, C. Honey bees and beeproducts as monitors of the environmental pollution / C. Porrini, A. Sabatini, S. Girotti, S. Ghini , P. Medrzycki, , F. Grillenzoni, L. Bortolotti, E. Gattavecchia , G. Celli // *Apiacta*. – 2003. – № 38. – P. 63 – 70.
129. Porrini, C. Using honey bee as bioindicator of chemicals in Campanian agroecosystems (South Italy) / C. Porrini, E. Caprio, D. Tesoriero, G. Prisco // *Journal Bulletin of Insectology*, 2014. – Vol. 67. - P. 137–146.

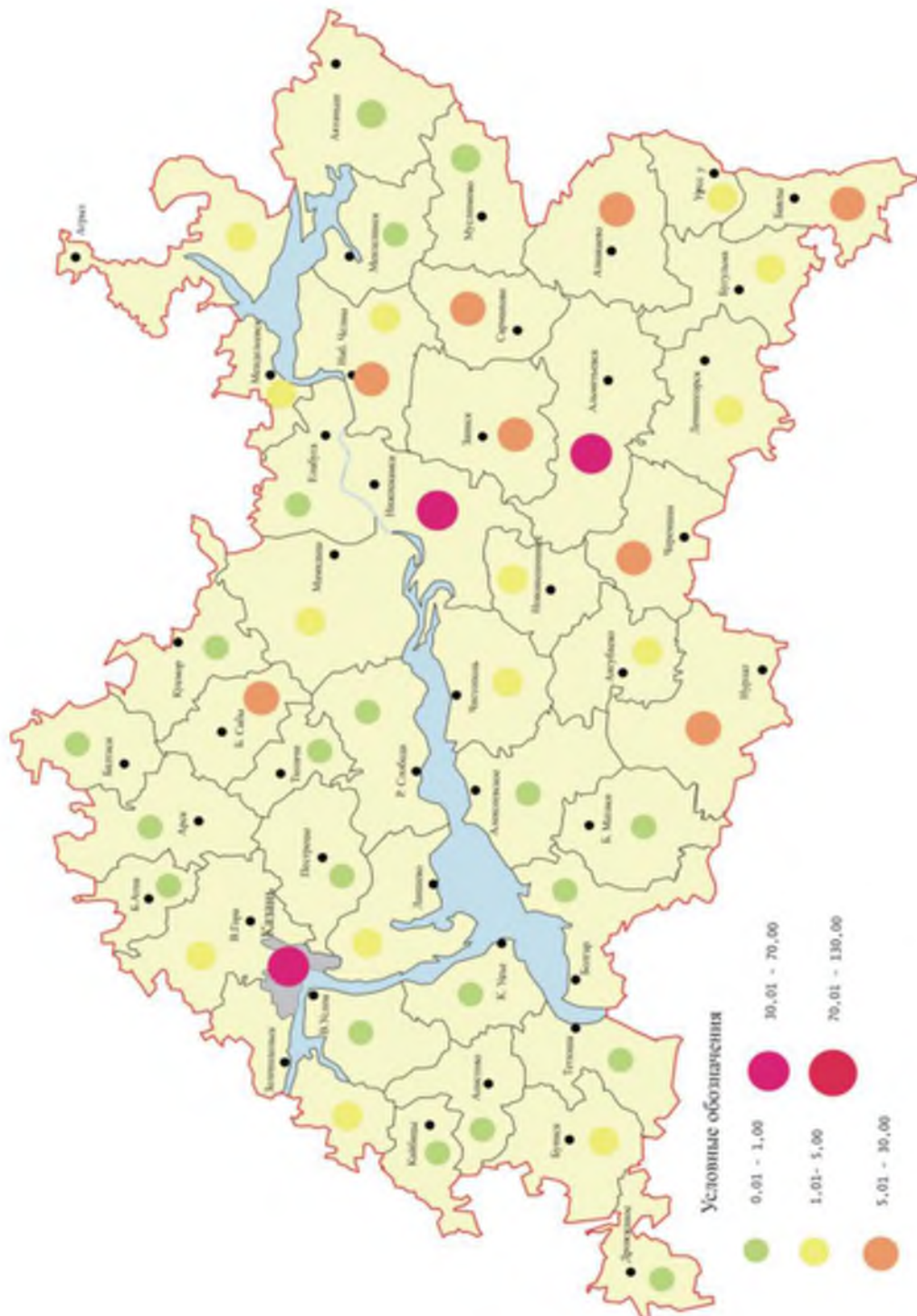
130. Pratt, C. R. Lead content of wildflowers and honey bees (*Apis mellifera*) along a roadway: possible contamination of a simple food chain / C. R. Pratt, R. S. Sikorski // *Proceedings of the Pennsylvania Academy of Science*. – 1982. – №54. – P. 151– 152.
131. Raes, H. Distribution, accumulation and depuration of administered lead in adult honeybees / H. Raes, R. Cornelis, U. Rzeznik // *Sci. Total Environ*. 1992. – 113. – P. 269 – 279.
132. Raes, H. Etude de la detoxisation du plomb par l'abeille (*Apis mellifera* L.) / H. Raes, W. Bohyn, F. Jacobs / *Actes des Colloques insects Sociaux*. V. 4. Compte rendu Colloque annuel, Peimont, 17-19 Sept. 1987. – Paris, 1988. – P. 95 – 101.
133. Raeymaekers, B. A prospective biomonitoring campaign with honey bees in a district of Upper-Bavaria (Germany) / B. Raeymaekers // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2006. – №116. – P. 233 – 243.
134. Rashed, M. N. Environmental trace and toxic elements in different types of bee honey / M. N. Rashed, M. E. Soltan // *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*. 7-10 January 2002, Tunis. – P. 51 – 58.
135. Roman, A. Level of Copper, Selenium, Lead, and Cadmium in Forager Bees / A. Roman // *Polish J. of Environ. Stud*. – 2010. – Vol. 19, №3. – P 663-669.
136. Ruschioni, S. Biomonitoring with Honeybees of Heavy Metals and Pesticides in Nature Reserves of the Marche Region (Italy) / S. Ruschioni, P. Riolo, R. L. Minuz, M. Stefano, M. Cannella, C. Porrini, N. Isidoro // *Biol Trace Elem Res*, 2013. – Vol. 154, №2. – P. 226-233.
137. Ruiz, J. Biomonitoring of Bees as Bioindicators / J. Ruiz , M. Gutiérrez, C. Porrini // *Bee World*. – 2013. – Vol. 90, №3. – P. 61-63.
138. Sadeghi, A. Use of Honeybees as Bio-Indicators of Environmental Pollution in the Kurdistan Province of Iran / A. Sadeghi, A. A. Mozafari, R. Bahmani, K. Shokri // *Journal of Apicultural Science*. – 2012. – Vol. 56, №2. – P. 83–88.

139. Shrestha, J. B. Honeybees and Environment / J. B. Shrestha // In: Agriculture and Environment. Gender Equity and Environment Division. – Nepal: HMG Ministry of Agriculture and Cooperatives. – 2004. – P. 1 – 8.
140. Tuzen, M. Trace heavy Metal Levels in Microwave Digested Honey Samples from Middle Anatolia, Turkey / M. Tuzen, M. Soylak // Journal of Food and Drug Analysis. – 2005. – Vol. 13, № 4. – P. 343 – 347.
141. Van der Steen, J.J. Spatial and temporal variation of metal concentrations in adult honeybees (*Apis mellifera* L.) / J.J. van der Steen, J. de Kraker, T. Grotenhuis // Environmental Monitoring and Assessment. – 2012. – Vol.184, №7. – P.4119 – 4126.
142. Van der Steen, J. J. Assessment of the Potential of Honeybees (*Apis mellifera* L.) in Biomonitoring of Air Pollution by Cadmium, Lead and Vanadium / J. J. Van der Steen, J. de Kraker, T. Grotenhuis // Journal of Environmental Protection, 2015. – № 6. – P. 96-102.
143. Veleminsky, M. Honeybees as environmental monitors of heavy metals in Czechoslovakia / M. Veleminsky, P. Laznicka, P. Stary // Acta entomol. bohemosl. – 1990. – Vol.87, №1. – P. 37 – 44.
144. Voget, M. Bees and beeproducts as biological indicators of environmental contamination: An economical alternative way of monitoring pollutants / M. Voget // Toxicological and Environmental Chemistry. – 1989. – Vol. 20-21. – P. 199 – 202.
145. Vujanovic, D. Influence of toxic metals from the environment on bioelements homeostasis in european honey bees (*Apis mellifera*) / D.Vujanovic, S. Stefanovic-Dordenic, D. Circovic, K. Ilijevic // XXXXIII International Apicultural Congress, Scientific Program “Beyond The Hive: Beekeeping & Global Challenges”. – Kyiv, Ukraine, 2013. – P. 340.
146. Wren, C. D. Mammals as biological monitors of environmental metal levels / C. D. Wren // Environmental Monitoring and Assessment. – 1986. – №6. – P. 127 – 144.
147. Zhelyazkova, I. Changes in the quantity of heavy metals in the haemolymph of worker bees fed micro-element contaminated sugar solution / I. Zhelyazkova, M. Marinova, K. Gurgulova // Uludag Bee Journal. – 2004. – May. – P. 77 – 80.

148. Zhelyazkova, I. Honeybees – bioindicators for environmental quality/ I. Zhelyazkova // Bulgarian Journal of Agricultural Science. – 2012. – Vol.18, №3 – P.435–442.

Приложение 1

Карта распределения суммарных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу РТ от стационарных источников по муниципальным районам, тыс. т/год, по данным Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан (Государственный доклад..., 2009).



Приложение 2 Содержание тяжелых металлов в образцах внутриульевых пчел (мг/кг сухого вещества), отобранных на территории РТ и прилегающих областей ПФО. Перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.1 главы 2.

№ пункта	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,15±0,01	3,13±0,2	0,27±0,02	20,3±1,3	1,54±0,11	144,7±4,6	2,04±0,17	48,0±4,4	390,9±35,8
2	0,21±0,02	0,44±0,04	1,14±0,07	16,4±1,5	1,34±0,12	99,8±5,1	0,24±0,02	29,4±2,8	117,9±7,4
3	0,15±0,01	0,56±0,03	0,54±0,05	13,2±1,1	0,70±0,04	83,2±6,9	0,56±0,04	27,4±2,7	244,5±17,8
3	0,17±0,02	0,90±0,07	0,79±0,04	14,1±0,8	0,65±0,03	93,1±5,5	н/о	34,1±3,3	115,5±3,7
4	0,22±0,02	0,11±0,01	0,07±0,01	14,2±1,2	0,22±0,01	60,7±4,2	1,00±0,06	15,6±1,4	296,5±21,0
5	0,12±0,02	н/о	1,32±0,07	22,2±1,3	0,35±0,02	94,1±8,3	0,36±0,02	22,0±1,4	355,0±32,2
6	0,11±0,01	2,99±0,28	1,01±0,05	20,2±1,7	0,70±0,03	90,9±6,7	н/о	12,3±0,6	175,7±19,3
7	0,27±0,03	0,62±0,03	0,19±0,01	23,9±1,6	0,57±0,02	117,9±7,1	0,49±0,02	28,3±1,6	408,2±31,0
8	0,15±0,01	0,66±0,04	1,23±0,08	23,1±2,1	0,45±0,04	175,0±5,6	0,58±0,04	58,7±5,7	161,8±12,4
9	0,16±0,01	2,27±0,16	1,34±0,10	22,8±1,7	0,90±0,04	89,4±6,4	3,57±0,04	28,6±2,6	168,4±16,2
9	0,16±0,01	2,04±0,19	0,45±0,04	18,2±1,2	0,40±0,03	93,6±2,2	0,01±0,01	35,0± 3,0	58,1±5,5
9	0,79±0,06	5,00±0,25	0,64±0,06	13,5±1,0	0,19±0,01	134,8±11,2	н/о	111,9±8,3	245,4±19,5
9	0,13±0,01	0,67±0,05	1,09±0,10	12,9±0,9	0,29±0,02	100,2±6,6	0,69±0,04	50,9±4,7	138,5±31,3
9	0,75±0,08	3,25±0,27	1,79±0,13	17,3±1,2	2,44±0,16	126,5±13,6	3,48±0,20	251,7±21,3	113,7±9,9
9	0,30±0,02	0,96±0,04	0,71±0,03	13,9±0,5	0,18±0,01	112,5±6,9	н/о	71,1±6,2	84,6±7,8
9	0,39±0,02	1,81±0,08	1,03±0,12	14,7±0,9	0,33±0,03	133,6±8,8	1,06±0,07	110,8±10,6	326,8±29,3
10	0,16±0,01	0,15±0,08	0,91±0,08	9,6±0,6	0,28±0,02	46,5±1,8	н/о	13,1±1,3	218,7±20,6
11	0,05±0,01	1,42±0,03	0,83±0,06	13,6±1,2	0,38±0,02	79,2±3,2	0,30±0,01	19,0±1,8	246,9±20,2
11	0,06±0,01	0,13±0,01	0,10±0,01	13,9±0,8	0,54±0,04	112,0±2,7	0,43±0,01	19,3±1,6	186,0±11,7
12	0,08±0,01	0,15±0,01	0,99±0,01	14,2±1,8	0,49±0,03	85,7±8,3	0,18±0,01	25,3±2,3	202,2±18,8
13	0,16±0,01	0,93±0,05	0,76±0,06	13,9±1,0	0,35±0,02	96,7±3,5	1,27±0,41	42,0±3,9	456,4±44,5
14	0,15±0,01	1,38±0,08	0,75±0,05	13,5±1,1	0,73±0,05	67,2±4,2	н/о	13,8±1,3	165,6±14,1
15	0,28±0,02	1,73±0,09	1,17±0,04	10,0±0,7	0,67±0,03	88,4±7,4	н/о	116,5±10,7	122,2±11,
16	0,32±0,04	2,89±0,11	0,64±0,05	29,0±2,7	1,04±0,04	114,9±8,6	0,28±0,01	47,9±4,4	241,9±15,0
17	0,13±0,01	0,35±0,02	0,79±0,06	20,6±0,3	0,37±0,02	76,6±5,6	0,41±0,01	26,7±2,15	260,3±25,2
18	0,09±0,01	0,22±0,02	1,08±0,06	17,1±1,2	0,23±0,02	77,2±2,5	0,20±0,02	18,1±1,6	186,4±17,1
19	0,26±0,01	2,64±0,21	1,27±0,08	17,2±1,5	0,38±0,03	108,0±5,5	0,30±0,02	50,5±4,7	204,0±12,8

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	0,30±0,01	0,51±0,03	0,71±0,06	16,7±1,43	0,67±0,04	103,7±8,6	0,48±0,03	58,7±5,82	476,2±34,67
21	0,54±0,05	0,78±0,06	0,15±0,01	24,9±1,40	0,99±0,04	140,2±8,3	0,19±0,02	107,2±10,28	135,4±4,43
22	0,23±0,01	3,29±0,27	1,24±0,05	25±2,03	1,12±0,05	126,8±8,6	1,51±0,1	34,8±3,22	88,5±6,28
22	0,13±0,01	1,60±0,12	0,55±0,03	12,6±0,67	0,13±0,01	64,6±5,7	0,73±0,05	13,9±0,91	249,2±22,58
23	0,05±0,01	0,70±0,07	0,96±0,05	13,3±1,10	0,26±0,01	63,6±4,7	0,33±0,02	20,6±1,08	40,2±4,43
24	0,18±0,01	2,82±0,197	1,21±0,07	16,90±1,05	0,88±0,06	113,7±3,6	2,15±0,18	66,3±6,06	371,3±34,1
24	0,08±0,01	0,14±0,01	0,98±0,06	19,00±1,72	0,21±0,02	100,4±5,1	н/о	38,5±3,65	11,7±0,7
25	0,16±0,02	1,40±0,08	0,17±0,02	21,70±1,85	0,91±0,05	107,8±8,9	0,31±0,02	160,0±15,88	210,7±15,3
26	0,15±0,02	3,06±0,23	2,06±0,10	24,40±1,37	1,28±0,06	117,2±6,9	3,91±0,32	64,5±6,18	77,7±2,5
27	0,10±0,002	н/о	н/о	19,00±1,54	0,28±0,01	74,4±5,1	0,03±0,01	31,1±2,88	158,1±11,2
28	0,15±0,02	н/о	1,51±0,08	19,60±1,05	0,46±0,02	107,9±9,5	0,40±0,03	65,3±4,26	314,5±28,5
29	0,13±0,01	1,00±0,01	0,63±0,03	17,00±1,41	0,73±0,03	110,8±8,2	0,48±0,02	43,0±2,25	163,2±18,0
30	0,10±0,01	0,71±0,07	0,41±0,03	16,90±1,15	0,26±0,01	66,2±4,0	н/о	39,0±2,16	147,2±11,2
31	0,07±0,01	2,93±0,18	1,16±0,08	12,80±1,14	0,15±0,01	71,0±2,3	0,11±0,01	26,1±2,56	328,7±25,2
32	0,19±0,01	1,11±0,08	0,30±0,02	23,60±1,51	0,43±0,02	116,5±8,4	1,16±0,01	81,4±7,45	641,2±61,8
33	0,03±0,01	2,72±0,25	1,56±0,12	11,10±0,74	0,14±0,01	61,1±1,4	н/о	20,2±2,75	155,4±14,8
34	0,22±0,03	2,99±0,15	1,30± 0,13	14,00±1,02	0,64±0,03	116,2±9,6	1,71±0,13	64,0±4,76	27,7±2,2
35	0,17±0,01	1,44±0,11	0,95±0,08	10,80±0,72	0,50±0,04	72,4±4,8	0,62±0,03	44,8±4,17	71,0±16,1
35	0,44±0,03	1,53±0,13	0,95±0,07	26,30±1,78	0,61±0,04	155,6±16,8	0,77±0,04	107,4±9,11	174,4±15,3
36	0,12±0,01	3,48±0,17	1,65±0,07	15,40±0,57	0,67±0,05	67,6±4,1	0,04±0,01	40,8±3,57	190,3±17,6
37	0,13±0,01	1,37±0,06	0,37±0,04	7,90±0,49	0,41±0,04	310,4±20,6	0,67±0,04	30,8±2,94	172,5±15,5
38	0,10±0,01	3,28±1,64	1,48±0,13	13,30±0,81	0,21±0,01	54,9±2,9	0,22±0,01	35,1±3,54	133,0±12,6
39	0,13±0,01	1,75±0,04	1,48±0,11	21,10±1,84	0,69±0,04	111,2±4,5	0,48±0,02	63,3±9,52	263,8±21,7
40	0,11±0,01	0,43±0,04	0,37±0,01	13,10±0,81	0,28±0,02	61,5±1,6	0,01±0,01	41,6±2,70	152,3±9,6
41	0,89±0,07	3,23±0,21	0,17±0,01	20,30±1,69	0,64±0,04	71,0±6,8	0,43±0,03	54,5±4,88	180,3±16,8
42	0,12±0,01	0,03±0,01	1,05±0,09	12,50±0,91	0,31±0,02	62,7±2,30	0,26±0,09	37,3±3,45	225,7±22,0

Приложение 3

Содержание тяжелых металлов в смешанных образцах пчел (внутриульевых и фуражирующих, мг/кг сухого вещества) отобранных на территории РТ. Перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.2 главы 2.

№ пункта	сезон	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
1	зима	0,18±0,02	2,82±0,19	16,92±1,1	113,67±3,6	66,32±6,1	371,33±34,1
2	зима	0,79±0,05	5,00±0,40	13,45±1,2	134,83±6,8	111,89±10,6	245,37±15,4
3	зима	0,15±0,01	3,06±0,18	24,44±2,3	117,23±9,7	64,54±6,4	77,71±5,7
4	зима	0,22±0,02	2,99±0,22	14,03±0,9	116,16±6,9	64,03±6,2	27,74±0,9
5	зима	0,15±0,01	3,13±0,26	20,30±1,6	144,71±9,9	47,97±4,4	390,94±27,7
6	зима	0,54±0,04	0,78±0,05	24,92±1,3	140,16±12,4	107,25±7,0	135,38±12,3
7	зима	0,32±0,03	2,89±0,27	29,00±2,4	114,92±8,5	47,86±2,5	241,95±26,7
8	зима	0,16±0,01	2,27±0,11	22,79±1,6	89,44±5,4	28,57±1,6	168,41±12,8
9	зима	0,23±0,01	3,29±0,20	25,03±2,2	126,8±4,1	34,76±3,4	88,49±6,7
1	лето	0,10±0,01	3,23±0,22	18,96±1,2	74,44±5,4	31,10±2,8	158,10±15,2
2	лето	0,89±0,02	1,66±0,15	20,25±1,4	70,98±1,6	54,50±7,4	180,30±17,2
3	лето	0,39±0,03	1,81±0,09	14,73±1,1	133,58±11,1	110,79±8,3	326,81±26,0
4	лето	0,12±0,01	3,48±0,28	15,37±1,0	67,63±4,5	40,83±3,8	190,29±43,0
5	лето	0,19±0,02	1,11±0,09	23,63±1,6	116,48±12,6	81,38±6,9	641,22±56,2
6	лето	0,16±0,01	1,40±0,05	21,69±0,8	107,84±6,6	159,98±13,9	210,67±19,5
7	лето	0,44±0,03	1,53±0,07	26,29±1,6	155,6±10,3	107,38±10,3	174,44±15,6
8	лето	0,13±0,01	1,37±0,69	7,91±0,5	310,35±11,2	30,77±3,1	172,51±16,3
9	лето	0,07±0,01	2,93±0,06	12,76±1,1	70,99±2,9	26,06±3,2	328,69±27,1

Приложение 3 (продолжение)

№ пункта	сезон	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
1	осень	0,03±0,01	2,72±0,24	11,11±0,7	61,12±1,5	20,21±1,3	155,36±9,8
2	осень	0,16±0,01	0,93±0,06	13,86±1,2	96,68±9,4	41,97±3,7	456,42±42,5
3	осень	0,15±0,01	0,66±0,03	23,13±1,7	175,02±6,4	58,69±5,4	161,76±15,8
4	осень	0,26±0,01	2,64±0,15	17,22±1,3	108,01±6,8	50,47±4,8	204,05±17,4
5	осень	0,10±0,01	3,28±0,16	13,33±1,1	54,90±4,6	35,11±3,2	408,23±38,3
6	осень	0,28±0,03	1,73±0,07	10,02±0,9	88,45±6,6	116,53±10,6	122,18±7,6
7	осень	0,12±0,01	1,66±0,08	22,25±0,3	94,06±6,9	22,05±3,4	355,04±34,3
8	осень	0,16±0,01	0,15±0,01	9,56±0,6	46,47±1,5	13,11±1,2	218,70±20,0
9	осень	0,11±0,01	2,99±0,24	20,15±1,8	90,92±4,6	12,27±1,1	476,23±29,8
10	зима	0,05±0,01	1,42±0,08	13,65±1,2	79,23±6,6	19,02±1,9	246,92±18,9
11	зима	0,30±0,01	0,51±0,04	16,71±1,0	103,71±3,3	58,68±5,4	175,67±16,1
12	зима	0,05±0,01	0,70±0,05	13,27±1,2	63,59±3,2	20,56±1,9	40,25±2,5
13	зима	0,08±0,01	0,14±0,01	19,01±1,6	100,42±8,3	38,52±3,8	180,30±13,3
14	зима	0,21±0,02	0,44±0,03	16,44±0,9	99,77±5,9	29,42±2,8	117,87±3,8
15	зима	0,27±0,03	0,62±0,05	23,92±1,9	117,91±8,1	28,27±2,6	132,96±9,4
16	зима	0,30±0,02	0,11±0,01	13,88±0,7	112,46±9,9	71,11±4,6	84,63±7,6
17	зима	0,22±0,02	0,96±0,01	14,24±1,2	60,74±4,5	15,61±0,8	296,55±32,7
18	зима	0,15±0,01	0,13±0,06	19,57±1,3	107,86±6,5	65,28±3,6	314,47±23,9

Приложение 3 (продолжение)

№ пункта	сезон	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
10	лето	0,12±0,01	0,03±0,01	12,49±1,1	62,71±2,0	37,35±3,7	225,8±17,8
11	лето	0,15±0,01	0,56±0,04	13,20±0,8	83,22±6,19	27,38±2,5	244,49±23,7
12	лето	0,16±0,01	1,50±0,14	18,17±1,2	93,57±2,6	34,98±4,7	58,08±5,4
13	лето	0,13±0,01	1,37±0,01	21,11±1,5	111,21±9,2	63,34±5,8	263,83±21,0
14	лето	0,09±0,02	0,22±0,02	17,05±1,3	77,16±5,8	18,06±1,6	186,43±42,6
15	лето	0,13±0,01	0,35±0,03	20,64±1,4	76,57±8,6	26,71±2,3	260,26±22,8
16	лето	0,11±0,01	0,43±0,02	13,11±0,5	61,47±3,7	41,59±3,6	152,28±14,9
17	лето	0,15±0,01	1,38±0,06	13,47±0,8	67,23±4,7	13,83±1,3	165,62±14,8
18	лето	0,06±0,01	0,13±0,06	13,85±0,8	112,02±4,5	19,29±1,9	185,99±17,5
10	осень	0,08±0,01	0,15±0,01	14,17±1,3	85,74±3,4	25,28±3,8	202,23±16,6
11	осень	0,13±0,01	1,04±0,09	12,58±0,8	64,56±1,6	13,87±0,9	249,16±15,7
12	осень	0,13±0,01	1,60±0,10	16,97±1,4	110,78±10,7	42,98±3,8	163,20±15,2
13	осень	0,13±0,01	0,67±0,03	12,94±0,9	100,16±3,8	50,92±4,7	138,53±13,5
14	осень	0,17±0,01	1,44±0,08	10,80±0,8	72,45±4,5	44,83±4,8	71,00±6,0
15	осень	0,10±0,02	0,71±0,04	16,94±1,2	66,24±5,7	38,99±3,5	147,16±13,8
16	осень	0,14±0,01	0,71±0,03	16,19±1,5	67,62±5,0	57,09±5,2	160,17±9,9
17	осень	0,17±0,01	0,90±0,05	14,06±0,2	93,06±6,8	34,11±5,3	115,46±11,6
18	осень	0,09±0,02	1,37±0,09	17,43±1,1	66,58±2,3	51,28±4,6	162,99±14,9

Содержание тяжелых металлов в образцах внутриульевых (v) и фуражирующих (f) пчел (мг/кг сухого вещества), отобранных на пасеке п. Рудник Верхнеуслонского района РТ

Элемент	Категория	Дата отбора			
		3.06	18.06	4. 07	16.07
Fe	v	217,1± 19,7	144,3±9,1	80,8±5,8	163,0±5,3
	f	276,2± 20,6	366,3±30,6	311,9±29,0	236,1±23,0
Mn	v	176,0±16,1	168,1±15,9	207,7±20,6	181,2±17,4
	f	249,1±23,8	251,7±16,3	304,2±28,5	309,0±27,6
Zn	v	78,2±2,5	78,4±4,0	86,0±7,1	67,2±4,0
	f	106,0±4,3	108,1±7,1	95,4±9,3	105,3±3,9
Cu	v	12,5±0,8	17,3±1,6	15,6±1,3	16,2±0,9
	f	15,7±1,36	17,3±1,1	20,2±1,7	18,6±1,4
Ni	v	0,25±0,02	1,05±0,11	0,15±0,01	0,52±0,02
	f	0,51±0,03	2,44±0,21	0,67±0,04	0,73±0,04
Co	v	0,14±0,01	0,17±0,01	0,07±0,01	0,13±0,01
	f	0,55±0,04	0,75±0,18	0,32±0,01	0,23±0,02
Cr	v	1,13±0,09	0,59±0,05	0,13±0,01	0,36±0,03
	f	1,57±0,06	3,48±0,10	0,59±0,04	0,97±0,08
Cd	v	0,45±0,01	0,32±0,01	0,35±0,03	0,40±0,02
	f	0,72±0,02	0,75±0,06	0,54±0,04	0,69±0,05
Pb	v	0,53±0,03	1,59±0,16	2,03±0,12	0,71±0,05
	f	1,02±0,14	3,34±0,28	2,64±0,17	1,66±0,08

Приложение 4 (продолжение)

Элемент	Категория	Дата отбора			
		30.07	14.08	29.08	6.09
Fe	v	65,5±4,6	61,5±5,6	96,7±10,6	99,6±7,0
	f	107,2±9,2	162,7±15,3	146,6±9,1	165,4±12,5
Mn	v	137,0±12,7	176,4±11,5	57,1±3,0	43,7±3,4
	f	209,7±20,1	259,4±23,8	229,4±20,9	113,4±10,4
Zn	v	88,4±6,0	80,0±7,1	101,7±7,9	76,4±6,9
	f	98,1±6,3	127,5±10,7	126,9±9,5	97,9±8,5
Cu	v	20,5±1,7	16,5±1,5	13,9±1,2	13,5±1,2
	f	21,9±1,7	23,3±2,1	17,3±1,5	18,2±1,4
Ni	v	0,45±0,02	0,79±0,04	0,38±0,02	0,27±0,02
	f	0,96±0,07	1,38±0,07	0,67±0,03	0,57±0,05
Co	v	0,06±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,45±0,01
	f	0,12±0,01	0,20±0,02	0,16±0,01	0,64±0,05
Cr	v	0,97±0,08	1,19±0,08	1,97±0,18	0,49±0,03
	f	1,68±0,05	2,35±0,19	2,50±0,20	0,78±0,06
Cd	v	0,35±0,01	0,22±0,02	0,31±0,01	0,16±0,01
	f	0,58±0,04	1,26±0,08	1,22±0,06	0,79±0,04
Pb	v	2,01±0,16	2,09±0,19	1,36±0,13	0,53±0,05
	f	2,73±0,16	4,83±0,43	2,86±0,11	1,32±0,11

Приложение 5

Содержание тяжелых металлов в образцах меда (мг/кг сырого вещества),
отобранных на пасеках РТ и прилегающих областей ПФО

№ точ ки	Элемент*				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
1	1,14±0,04	0,44±0,03	0,40±0,02	н/о	н/о
2	1,66±0,08	0,99±0,09	0,34±0,05	0,42±0,03	н/о
3	2,09±0,17	1,36±0,12	0,63±0,04	н/о	0,08±0,01
4	3,73±0,22	0,4±0,02	0,26±0,01	0,65±0,05	0,07±0,01
5	1,54±0,10	0,97±0,09	0,41±0,02	н/о	0,06±0,01
6	3,82±0,33	1,02±0,05	0,14±0,01	н/о	н/о
7	1,80±0,13	0,48±0,04	0,13±0,01	н/о	н/о
8	3,13±0,19	0,22±0,02	0,15±0,01	н/о	н/о
9	2,43±0,08	1,24±0,11	0,15±0,01	н/о	н/о
10	3,95±0,28	0,87±0,06	0,15±0,01	0,92±0,06	0,12±0,01
11	2,20±0,05	0,35±0,02	н/о	0,89±0,08	н/о
12	1,26±0,10	1,06±0,08	0,35±0,02	н/о	н/о
13	1,04±0,07	0,46±0,03	н/о	н/о	н/о
14	1,95±0,21	0,29±0,02	0,30±0,03	н/о	0,04±0,01
15	1,05±0,06	0,26±0,01	0,56±0,03	н/о	н/о
16	2,36±0,15	0,44±0,03	0,13±0,01	н/о	н/о
17	2,87±0,10	0,29±0,02	0,10±0,01	н/о	н/о
18	2,46±0,09	0,89±0,08	0,04±0,02	0,49±0,01	0,09±0,01
20	2,19±0,05	1,01±0,06	0,31±0,03	н/о	0,01±0,01
24	1,36±0,13	0,51±0,04	0,08±0,01	н/о	н/о

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице. 2.3 главы 2.

Содержание тяжелых металлов в образцах меда (мг/кг сырого вещества),
отобранных на пасеках РТ и прилегающих областей ПФО

№ пункта **	Элемент*			
	Zn	Cu	Ni	Pb
1	0,51±0,01	0,44±0,03	0,32±0,02	н/о
2	0,54±0,03	0,54±0,04	н/о	н/о
3	7,20±0,59	0,91±0,07	0,30±0,02	0,11±0,01
4	0,93±0,05	0,20±0,01	0,41±0,02	0,13±0,01
5	3,31±0,23	1,00±0,08	0,45±0,02	0,21±0,02
6	1,04±0,09	0,81±0,04	0,32±0,01	н/о
7	0,20±0,02	0,54±0,04	0,31±0,01	0,24±0,02
8	0,35±0,02	1,07±0,07	0,35±0,01	0,22±
9	0,22±0,01	0,32±0,03	0,31±0,02	н/о
11	0,41±0,03	0,44±0,02	0,40±0,02	0,12±0,01
12	2,83±0,06	0,53±0,03	0,22±0,01	н/о
13	4,20±0,35	0,91±0,07	0,55±0,03	0,10±0,01
14	0,36±0,02	0,55±0,03	0,44±0,03	0,13±0,01
15	0,82±0,08	0,40±0,03	0,50±0,03	0,12±0,01
16	0,17±0,01	0,32±0,01	0,51±0,04	0,10±0,01
18	0,92±0,06	0,54±0,03	0,45±0,03	0,12±0,01
19	0,70±0,03	0,62±0,04	0,32±0,02	0,11±0,01
21	1,24±0,05	0,60±0,05	0,43±0,02	н/о
22	6,22±0,15	0,31±0,02	0,33±0,02	н/о
23	1,75±0,17	0,54±0,04	0,51±0,03	н/о
24	0,21±0,01	0,41±0,03	0,34±0,02	0,10±0,01

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; **) перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.3 главы 2.

Приложение 7

Содержание тяжелых металлов в образцах меда (мг/кг сырого вещества),
отобранных на пасеках РТ и прилегающих областей ПФО

№ пунк та **	Элемент*				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
1	2,70±0,08	0,96±0,06	0,50±0,04	н/о	0,09±0,02
2	4,80±0,24	0,66±0,06	0,87±0,07	0,19±0,02	0,03±0,01
3	6,30±0,52	1,30±0,11	0,81±0,05	0,03±0,01	0,06±0,02
4	14,10±0,83	0,33±0,02	0,72±0,03	0,45±0,03	0,01±0,01
5	3,45±0,23	1,00±0,08	0,82±0,04	0,40±0,03	0,08±0,02
6	32,00±2,8	1,13±0,06	0,32±0,01	н/о	н/о
7	5,00±0,37	0,35±0,03	0,60±0,03	0,10±0,01	н/о
8	2,20±0,13	0,70±0,05	0,35±0,01	0,20±0,01	н/о
9	5,90±0,19	1,10±0,10	0,90±0,07	н/о	н/о
12	1,50±0,11	1,10±0,07	0,33±0,01	н/о	0,03±0,01
13	2,00±0,05	1,24±0,08	0,30±0,02	н/о	н/о
14	7,50±0,62	1,00±0,07	0,15±0,02	0,20±0,01	0,03±0,01
15	1,50±0,10	0,30±0,02	0,30±0,02	н/о	0,02±0,01
16	1,70±0,18	0,30±0,02	0,30±0,03	0,05±0,01	н/о
18	0,70±0,04	1,45±0,05	0,60±0,05	0,20±0,02	0,02±0,01
19	2,10±0,14	0,75±0,05	0,30±0,03	0,05±0,01	0,05±0,02
25	3,30±0,12	0,40±0,02	0,60±0,04	н/о	0,02±0,01

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; **) перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.3 главы 2.

Приложение 8

Содержание тяжелых металлов в образцах перги
(мг/кг сырого вещества), отобранных на пасеках РТ

№ пункта**	Элемент *				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
1	33,8±1,1	8,5±0,5	1,37±0,09	0,61±0,04	0,01±0,01
2	32,1±1,6	7,1±0,6	0,83±0,07	0,81±0,06	0,39±0,04
3	27,5±2,3	5,6±0,5	0,95±0,05	1,40±0,08	0,03±0,01
5	27,1±1,6	7,5±0,4	1,49±0,06	1,63±0,12	н/о
6	27,5±1,9	5,6±0,4	0,68±0,03	3,44±0,28	0,02±0,01
7	33,8±2,9	8,1±0,5	1,22±0,05	0,57±0,04	н/о
8	35,1±2,6	5,6±0,4	1,05±0,05	0,75±0,07	0,06±0,01
10	37,1±2,2	7,6±0,5	1,61±0,06	0,80±0,04	0,03±0,01
11	40,4±1,3	7,3±0,6	1,72±0,13	1,05±0,06	0,04±0,03
12	30,4±2,2	10,7±0,7	1,38±0,07	0,87±0,06	н/о
13	26,700,6	5,6±0,3	0,87±0,06	1,66±0,15	0,29±0,02
14	28,302,3	8,3±0,6	0,66±0,03	н/о	н/о
15	33,2±2,2	8,6±0,6	1,33±0,10	0,82±0,06	0,16±0,02
16	28,7±3,1	8,9±0,7	1,16±0,08	1,24±0,10	0,03±0,01
17	51,4±3,13	14,4±0,5	1,72±0,13	н/о	0,12±0,08
18	22,80±1,51	6,6±0,4	1,12±0,09	0,98±0,05	0,08±0,04

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; **) перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.3 главы 2.

Содержание тяжелых металлов в образцах перги
(мг/кг сырого вещества), отобранных на пасеках РТ

№ пункта **	Элемент*			
	Zn	Cu	Ni	Pb
1	27,2±0,9	5,40±0,3	0,51±0,04	1,40±0,03
2	28,5±1,5	5,90±0,5	0,32±0,01	0,51±0,01
3	25,7±2,1	4,60±0,4	0,44±0,02	0,50±0,01
4	25,6±1,5	7,70±0,4	0,40±0,01	0,11±0,01
5	23,9±1,6	6,56±0,5	0,51±0,02	0,12±0,01
6	23,9±2,1	6,80±0,4	0,41±0,018	0,60±0,02
7	28,2±2,0	8,40±0,7	0,80±0,035	1,05±0,02
8	27,2±1,6	6,60±0,5	0,42±0,015	0,71±0,01
12	27,1±0,8	6,23±0,5	0,30±0,023	0,42±0,02
13	23,1±1,6	6,10±0,4	0,51±0,021	0,10±0,01
15	20,3±0,5	5,33±0,3	0,32±0,021	0,13±0,01
8	19,0±1,6	7,20±0,5	0,60±0,030	0,42±0,02
21	20,8±1,4	3,56±0,24	0,45±0,031	0,61±0,03
22	22,5±2,43	4,10±0,3	0,11±0,007	0,13±0,02

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; **) перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.3 главы 2.

Содержание тяжелых металлов в образцах перги (мг/кг сырого вещества),
отобранных на пасеках РТ

№ пункта **	Элемент*				
	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
1	21,4±0,7	6,0±0,4	1,34±0,10	0,67±0,05	0,39±0,01
2	30,1±1,5	4,8±0,4	0,60±0,05	0,75±0,06	0,23±0,01
3	27,2±2,3	3,5±0,3	1,10±0,06	1,70±0,10	0,07±0,02
4	34,5±2,1	4,0±0,2	0,93±0,04	н/о	0,30±0,01
5	29,5±2,0	7,1±0,6	1,60±0,08	0,90±0,07	0,19±0,02
6	32,5±2,9	5,3±0,3	1,50±0,07	2,42±0,18	0,04±0,01
7	35,4±2,6	4,9±0,4	2,20±0,10	0,32±0,03	0,07±0,01
8	33,5±2,0	5,1±0,35	1,35±0,05	0,65±0,03	0,07±0,02
10	35,0±1,7	8,6±0,7	1,40±0,11	0,90±0,05	0,20±0,01
12	26,3±1,8	11,0±0,7	0,75±0,03	0,35±0,02	0,16±0,01
13	25,0±0,6	6,5±0,4	2,70±0,19	1,82±0,16	0,10±0,01
14	28,0±2,3	6,6±0,5	1,50±0,08	н/о	0,07±0,02
16	26,5±1,74	8,9±0,6	1,05±0,08	1,05±0,08	0,04±0,01
18	21,2±2,3	6,9±0,5	0,79±0,05	1,20±0,10	0,20±0,01

Примечание. *) н/о - ниже предела обнаружения; **) перечень пунктов отбора образцов приведен в Таблице 2.3 главы 2.

ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
АВЫЛ ХУЖАЛЫГЫ
ҺЭМ АЗЫК-ТӨЛЕК МИНИСТРЛЫГЫ

ДӘУЛӘТ БЮДЖЕТ
ОЕШМАСЫ
“Умартачылык идарәсе”



МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ
РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
«Управление по пчеловодству»

420054 г.Казань, ул.Учительская, 7

Тел. (843) 278-84-56. Тел/факс (843)570-02-23. E-mail: pchelprom.rt@tatar.ru, tatarpchelka@rambler.ru
ОКПО 59922338 ОГРН 1041628200525 ИНН/КПП 1659041875/165901001

№ 23

«04» февраля 2016 г.

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Скребневой Людмилы Анатольевны «Оценка закономерностей накопления тяжелых металлов в медоносных пчелах и продуктах пчеловодства для разработки биоиндикационных критериев загрязнения атмосферного воздуха» на соискание ученой степени кандидата биологических наук по специальности 03.02.08 –экология (биологические науки)

Материалы диссертационной работы Скребневой Л.А. «Оценка закономерностей накопления тяжелых металлов в медоносных пчелах и продуктах пчеловодства для разработки биоиндикационных критериев загрязнения атмосферного воздуха», используются специалистами ГБУ «Управление по пчеловодству» как метод для выявления территорий, пригодных для ведения органического пчеловодства.

Генеральный директор,
доктор сельскохозяйственных наук



Сафиуллин Р.Р.



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОГРН 1021602841391

ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИИ и ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Кремлевская ул., д.18, Казань, 420008
тел. (843) 2365018, (843) 2365062; факс (843) 2365018
email: ecology@kpfu.ru

05.02.2016 г. № 1.1.2.02.1.01.-35/146

На № _____ от _____

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Скрёбневой Людмилы Анатольевны «Оценка закономерностей накопления тяжелых металлов в медоносных пчелах и продуктах пчеловодства для разработки биоиндикационных критериев загрязнения атмосферного воздуха» на соискание ученой степени кандидата биологических наук по специальности 03.02.08 – экология (биологические науки)

Материалы диссертационной работы Скрёбневой Л.А. внедрены в учебный процесс и используются при чтении общепрофессионального курса «Экологический мониторинг» (часть 2 «Биологический мониторинг») и специализированных дисциплин «Апимониторинг», «Методы физико-химического мониторинга», «Методы биоиндикации» в Институте экологии и природопользования Казанского (Приволжского) федерального университета для студентов по специальности 020801-Экология и бакалавров по направлению подготовки 05.03.06 - «Экология и природопользование».

Директор, профессор



С.Ю. Селивановская