УДК 504.056;635.631.95(749.28)

doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-120-128

Транслокация тяжёлых металлов в растения из почв вблизи Алавердского горно-металлургического комбината

© 2023. А. Р. Сукиасян¹, д. т. н., доцент, Т. А. Джангирян², к. с.-х. н., н. с., С. А. Унанян², д. с.-х. н., доцент, в. н. с., А. А. Киракосян¹, к. т. н., доцент, ¹Национальный политехнический университет Армении, 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, д. 105, ²Национальный аграрный университет Армении, 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, д. 74, e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com

Изучена степень техногенной нагрузки вблизи Алавердского горно-металлургического комбината по содержанию тяжёлых металлов (ТМ) в образцах почвы и растений, выращенных на опытных делянках. Исследования проводили в период работы комбината не в полную мощность (весна-лето 2022 г.) с учётом направления розы ветров в регионе. Отбор коричнево-лесных почв проводили из верхнего горизонта почвы с глубины 0-25 см на выделенных опытных делянках, которые были удалены на 3; 10; 30 км от комбината. На экспериментальных площадях в условиях открытого грунта выращивали растения картофеля, свёклы, моркови, перца и баклажана. Содержание ТМ в образцах почвы и растений определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По валовому содержанию ТМ в образцах почв из близких к комбинату делянок (3 км) установлен сравнительный ряд Cu > Pb > Zn > Co > Mn. В данной серии экспериментов по содержанию подвижных форм TM сравнительный ряд имеет такую же последовательность, но с более низкими значениями. Для Cu, Pb, Zn и Co величина степени их подвижности в образцах почвы в среднем была 15,5%, в случае Mn -25,5% (3 км). Показано, что в образцах почвы из удалённых делянок (30 км) по направлению розы ветров наибольшей степенью подвижности отличились Cu, Co и Mn (в среднем 14,3%), степень подвижности Рb и Zn составила 8%. Результаты расчётов био- и геоэкологических коэффициентов показали, что исследуемые растения характеризуются индивидуальным сценарием развития процессов метаболизма, и общей адаптационной стратегией к действию стресс-фактора. Установлено, что ТМ в большей степени накапливаются в генеративных органах растений, чем в вегетативных, что объясняется различием в толерантности растений к данным химическим элементам.

Ключевые слова: почва, растения, тяжёлые металлы, антропогенное загрязнение, степень подвижности, коэффициент концентрации, коэффициент биологического накопления, индекс мобильности.

Translocation of heavy metals into plants from the soil near the Alaverdi copper smelting enterprise

© 2023. A. R. Sukiasyan¹ ORCID: 0000-0001-5549-3146, T. A. Jhangiryan² ORCID: 0000-0002-6557-9303, S. A. Hunanyan² ORCID: 0000-0001-6370-3377, A. A. Kirakosyan¹ ORCID: 0000-0003-4447-8383, 1 National Polytechnic University of Armenia, 105, Teryan St., Yerevan, Republic of Armenia, 0009, 2 Armenian National Agrarian University, 74, Teryan St., Yerevan, Republic of Armenia, 0009, e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com

The levels of heavy metals (HMs) in soil samples and plants grown on experimental plots near the Alaverdi copper smelting enterprise has been studied. The studies were conducted during the period of the enterprise's operating in incomplete capacity (spring – summer 2022). The wind direction in the region was taken into account. The brown forest soils were taken from the topsoil horizon at a depth of 0–25 cm on the selected pilot plots located within 3; 10; 30 km from the enterprise. Potato, beet, carrot, pepper and eggplant were grown in field plots. The contents of HMs in soil and plant samples were determined by atomic absorption spectroscopy. A comparative series of Cu > Pb > Zn > Co > Mn was established according to the gross HMs content in soil samples from plots close to the enterprise (3 km). In this series of experiments the comparative series of mobile forms of HMs follows the same sequence but with lower values. The mobility of Cu, Pb, Zn and Co in soil samples was on average 15.5%, in the case of Mn – 25.5% (3 km). The highest mobility in soil samples from distant plots (30 km) in the wind-rose direction was detected for Cu, Co, and Mn (14.3% on average),

120

and the mobility of Pb and Zn was 8%. Calculations of bio-ecological and geo-ecological coefficients showed that the studied plants are characterized by individual scenario of metabolic processes, but a common adaptation strategy to the stressor. It has been shown that HMs accumulate more in the reproductive organs of plants than in the vegetative ones. This explains the differences in plant tolerance to chemical elements.

Keywords: soil, plants, heavy metals, anthropogenic pollution, mobility, concentration factor, biological accumulation factor, mobility index.

Неконтролируемый рост производства ксенобиотиков приводит к загрязнению окружающей среды (ОС). Эти соединения не встречаются в ОС, но поступая из различных антропогенных источников, мигрируют и участвуют в биохимических циклах [1]. Работа металлургических и горнодобывающих предприятий сопровождается поступлением в ОС таких токсичных элементов, как тяжёлые металлы (ТМ). Тяжёлые металлы – это группа из 52 элементов, включая свинец (Pb), молибден (Mo), медь (Cu), цинк (Zn) и кобальт (Со), влияние которых на живые организмы зависит от их концентрации [2]. Токсичность последних стала одной из серьёзных опасностей, в том числе и для культурных растений, которая выражается в снижении их продуктивности [2]. Известно, что добыча полезных ископаемых приводит к загрязнению почвы, в первую очередь, изменяя природный уровень ТМ в почве, её химический состав [3, 4]. Почва является важным геохимическим резервуаром, где относительно легко накапливаются ТМ, а удаляются очень медленно из-за своей бионеразлагаемости [5]. В почве ТМ присутствуют в жидкой и твёрдой фазах. Если в первом случае ТМ встречаются в виде гидратированных ионов или растворимых органических и неорганических комплексов, то в твёрдой фазе они находятся в виде нерастворимых осадков на поверхности органических и неорганических коллоидов в обменной и специфически поглощённой форме. Между различными формами ТМ устанавливается динамическое равновесие в соответствии с характеристиками среды их проникновения и распространения [6–8].

Полученные из геологических источников ТМ обычно находятся в недоступных для растений формах [9]. Но, благодаря процессам сорбции и десорбции, они поглощаются как подземными, так и надземными частями растений [10]. Почва является базовой отправной точкой для поступления опасных элементов в сельскохозяйственные культуры, мигрируя затем в системе почва—растение [11, 12]. Впоследствии по пищевой цепи они попадают в организм человека, вызывая угрозу его здоровью [13]. При этом биодоступность ТМ

тесно связана с процессами их миграции по органам растения [14, 15]. С одной стороны, такие элементы, как Си, Zn, Fe, Mn, необходимы для развития растений и ответственны за многие регулярные процессы в них [2, 16], с другой – их избыточные концентрации являются опасными, изменяя ход процессов метаболизма [17, 18].

Загрязнение компонентов ОС (воздух, вода, почва) ТМ и их токсичными соединениями приводит к безвозвратному изменению экосистем, к снижению биоразнообразия и, самое главное, к нарушениям здоровья людей, проживающих на таких территориях [19]. Существует серьёзная опасность загрязнения земельных участков вблизи горнодобывающих предприятий [7, 20]. В результате сброса промышленных отходов, ТМ длительное время накапливаются в почвах [21]. В этом контексте Алавердский горно-металлургический комбинат (АГМК) не является исключением, хотя на сегодняшний день он эксплуатируется не в полную мощность, из-за создавшейся вокруг него опасной эколого-токсикологической ситуации. Ранее он был центром по переработке Алавердской группы медно-колчеданных полиметаллических месторождений и ведущим предприятием в системе металлургической промышленности Армении, в составе пыли которого преобладали Cu, Zn, Pb, Mo, Co и др. Было установлено, что ореол распространения техногенных выбросов в данном регионе, зависящий от рельефа местности и направления розы ветров, может наблюдаться на расстоянии 30-35 км, составляя около 10 тыс. га [8, 22]. Ранее в серии экспериментов по определению влияния антропогенной нагрузки, вызванной действующими (Каджаранский медно-молибденовый комбинат и Разданский цементный завод) и недействующими (Алавердский горно-металлургический комбинат и Ванадзорский химический завод) промышленными предприятиями Армении, были выявлены изменения в содержании ТМ и неметаллов в образцах пахотных почв [7]. Анализ полученных результатов по всем четырём промышленным предприятиям показал, что верхний слой почв на расстоянии 5 км от источников сильно загрязнён соединениями меди, цинка и свинца. На более дальних участках (25 км от источников) отмечено достоверное снижение содержания всех ТМ в образцах почв, а сравнительный ряд в целом представляется в следующей последовательности: Zn > Cu > Pb > Co > Mo [7].

Цель работы: оценка степени загрязнённости почв и растений тяжёлыми металлами на участках, расположенных на различном удалении от источника загрязнения — АГМК Армении.

Объекты и методы исследования

Исследования проводили в ходе полевых, камеральных работ лабораторными агрохимическими анализами почвенных и растительных образцов в весенне-летний период 2022 г. При проведении полевых работ придерживались методики [23]. Объект исследований – коричнево-лесные почвы вблизи АГМК. Отбор образцов почв из верхнего горизонта (0-25 см) осуществляли методом конверта по ГОСТ 17.4.1.02-83 с учётом преобладающего направления ветров в Армении и рельефа местности [24]. Закономерности по содержанию валовых и подвижных форм ТМ в образцах почв определяли на удалении $3,0\pm0,2,10,0\pm0,5$ и $30,0\pm1,2$ км от источника загрязнения в северо-восточном направлении [25].

На экспериментальных площадях в условиях открытого грунта выращивали растения картофеля (Solanum tuberosum L.) сорта Лорх, свёклы (Beta vulgaris L.) сорта Донская плоская 367, моркови (Daucus carota L.) сорта Московская зимняя A-515, перца (Capsicum annum L.) сорта Болгарский 73 и баклажана (Solanum melongena L.) сорта Длинный фиолетовый 239. После созревания овощей с каждого стационарного участка собирали урожай по 1 кг зелёной массы и группировали на ботву и клубни (картофель, свёкла, морковь) и на листья и плоды (перец, баклажан). Биологический материал очищали от видимых примесей, затем последовательно промывали проточной и дистиллированной водой для дальнейших инструментальных исследований [26]. Содержание Cu, Pb, Mo, Zn и Co определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1» (Германия) с последующим пересчётом на сухой вес материала и вычислением определённых геоэкологических коэффициентов [27].

С целью определения степени антропогенной нагрузки полученные результаты

сравнивали с кларковыми и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) химических элементов [28]. Степень подвижности ТМ в почве (CII) определяли по формуле:

$$C\Pi = \frac{C_{nods.}}{C_{sas.}} \cdot 100\%, \tag{1}$$

где $C_{\tiny node.}$ — содержание подвижных форм ТМ в образцах почвы, мг/кг; $C_{\tiny ea..}$ — содержание валовых форм ТМ в образцах почвы, мг/кг. Коэффициент концентраций (K_{k_i}) рассчитывали по формуле:

$$K_{k_i} = \frac{C_{\pi}}{C_{\star}}, \qquad (2)$$

где C_{ϕ} — фоновое содержание ТМ в почве, мг/кг [29]; C_n — содержание ТМ в образце почвы экспериментального участка, мг/кг. Значения $1.0 < K_{\kappa} < 1.5$ соответствуют слабому; $1.5 < K_{\kappa} < 5.0$ — умеренному; $5.0 < K_{\kappa} < 10$ — сильному; $K_{\kappa} > 10.0$ — очень сильному уровню загрязнения.

Классификацию исследуемых образцов почвы по степени загрязнённости ТМ осуществляли по индексу геоаккумуляции:

$$I_{aa} = \log_2(C_n/1.5B_n).$$
 (3)

где C_n — содержание ТМ в образце почвы, мг/кг; а B_n — геохимическое фоновое значение (медиана) для каждого типа почв согласно [28], мг/кг. Категорию загрязнённости (КЗ) почв оценивали по шкале Мюллера [29], согласно которой І класс — практически незагрязнённый фон ($I_{zeo} \leq 0$); ІІ класс — незагрязнённый до умеренного ($0 < I_{zeo} < 1$); ІІІ класс — умеренно загрязнённый ($1 \leq I_{zeo} < 2$); ІV класс — слегка загрязнённый до сильного ($2 \leq I_{zeo} < 3$); V класс — сильно загрязнённый ($3 \leq I_{zeo} < 4$); VI класс — от сильно загрязнённого до экстремального ($4 \leq I_{zeo} < 5$); VІІ класс — очень сильно загрязнённый ($I_{zeo} > 5$).

Значение коэффициента биологического накопления $(K_{_{6n}})$ рассчитывали по формуле:

$$K_{\delta u} = \frac{C_{\delta u}}{C_n},\tag{4}$$

где C_{6u} – содержание ТМ в биологическом материале, мг/кг; C_n – содержание ТМ в образце почвы, мг/кг.

Значение индекса мобильности $(I_{_{M}})$ вычисляли как отношение содержания элемента в листьях (мг/кг) к его содержанию в клубнях, корнеплодах и плодах (мг/кг) в зоне техногенеза АГМК с учётом розы ветров [30].

Результаты полевых и вегетационных опытов были статистически обработаны методом дисперсионного анализа с вычислением наименьшей существенной разницы (НСР, ц/га). Объединённую пробу почв составляли путём смешивания пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки площадью 1 га. Все проведённые эксперименты имели до 10 аналитических повторностей и статистически обработаны [31].

Результаты и обсуждение

Содержание валовых и подвижных форм тяжёлых металлов в образцах почвы и степень их подвижности. Полученные результаты по содержанию валовых и подвижных форм исследуемых ТМ в образцах почвы, а также степень их подвижности представлены в таблице 1. По валовому содержанию ТМ на выделенных участках в 3 км от источника загрязнения (АГМК) элементы в почве представляются сравнительным рядом Cu > Pb > Zn > Co > Mn. При этом валовое содержание меди было наибольшим (1237 мг/кг). а марганца – наименьшим (52 мг/кг). Анализ подвижных форм ТМ в том же диапазоне выявил схожий сравнительный ряд, но уже с многократным уменьшением содержания элементов, видимо из-за неизменности механического состава почвы. Так, в этом случае содержание подвижных форм меди было наибольшим (197 мг/кг), а марганца – наименьшим (9,3 мг/кг).

Картину проясняет расчёт степени загрязнённости почв по величине подвижности ТМ (формула 1). Для большинства исследуемых элементов (Cu, Pb, Zn и Co) значение степени подвижности ТМ в среднем составляет 15,5%, в случае с марганцем – 25,5%. Ситуация имела схожий характер при удалении на расстояние 10 км от АГМК. В данном пространственном диапазоне для остальных ТМ значение степени их подвижности также составляло в среднем 15.5%. Однако на более дальних расстояниях от источника техногенной нагрузки (30 км) с учётом основного направления розы ветров для данного региона наибольшей степенью подвижности отличились Си, Со и Мп (в среднем 14,3%). Это могло быть связано с почти пятикратным превышением содержаний валовых форм ТМ по сравнению с их подвижными формами. На 30 км степень подвижности РЬ и Zn в образцах почв составила в среднем 8% за счёт девятикратного превышения содержаний валовых форм данных элементов по сравнению с их подвижными формами.

Фактически, значительная часть ТМ, которые поступают в верхние горизонты, образует с почвенной органикой малоподвижные металлорганические соединения. При нисходящем стоке дождевых и талых вод они не мигрируют вниз по почвенному профилю. Вероятно, основная доля поступивших в верхние горизонты ТМ продолжает пребывать в свободном состоянии. Затем, под влиянием тока почвенной влаги, они пере-

Таблица 1 / Table 1
Содержание валовых и подвижных форм тяжёлых металлов (мг/кг) и степень их подвижности (%)
в зоне влияния Алавердского горно-металлургического комбината
The content of gross and mobile forms of heavy metals (mg/kg) and their mobility (%)
in the technogenesis zone of the Alaverdi copper smelting enterprise

Удалённость от источника Форма Содержание (мг/кг) тяжёлых металлов в образцах почвы													
загрязнения, км	тяжёлого												
Distance from the source	металла	(mg/kg) in soil samples and their mobility (%)											
of pollution, km	Heavy metal	Cu	Pb	Mn	Mn Zn								
	forms												
	B/G	1237±20	677±14	52±3	441±8	64±4							
3	Π / M	197±8	120±5	$9,3\pm0,6$	96±4	12,3±1,1							
	CΠ / DM	15,0	17,6	25,2	14,1	15,1							
	B/G	158±7	131±17	$4,2\pm0,5$	91±6	$26,6\pm2,2$							
10	Π / M	$25,1\pm1,9$	$23,7\pm1,7$	1,1±0,2	14,7±1,0	$3,6\pm0,4$							
	CΠ / DM	16,6	17,9	25,0	15,1	12,6							
	B/G	71±4	44±3	$2,6\pm0,3$	67±4	21,5±1,8							
30	Π / M	14,5±1,4	$6,7 \pm 1,1$	$0,60\pm0,04$	$6,2\pm1,0$	$3,7\pm0,3$							
	CΠ / DM	11,6	8,7	15,5	7,3	15,8							

Примечание: B – валовая форма, Π – подвижная форма, $C\Pi$ – степень подвижности. Note: G – gross, M – mobile, DM – degree of mobility.

Таблица 2 / **Table 2**

Значение коэффициента концентраций $(K_{\rm k})$ и индекса геоаккумуляции $(I_{\rm reo})$ тяжёлых металлов в зоне Алавердского горно-металлургического комбината с учётом розы ветров в регионе Concentration factor $(K_{\rm k})$ and geoaccumulation index $(I_{\rm geo})$ of heavy metals in the technogenesis zone of the Alaverdi copper smelting enterprise taking into account the wind rose in the region

Удалённость	Форма	Cu			Pb		Mn			Zn						
от источника	тяжёлого															
загрязнения, км	металла	$K_{\rm k}$	I	КЗ	$K_{\rm k}$	I	КЗ	$K_{\rm k}$	I	КЗ	$K_{\rm k}$	I	КЗ	$K_{\rm k}$	I	КЗ
Distance from	Heavy	К	$I_{ m geo}^{ m reo}$	CS	K	$I_{ m geo}^{ m reo}$	CS	K	$I_{ m geo}^{ m reo}$	CS	K	$I_{ m geo}^{ m reo}$	CS	K	$I_{ m geo}^{ m reo}$	CS
the source of pollution, km	metal forms		geo			geo			geo			geo			geo	
3	B/G	31,7	5,3	VI	39,8	5,4	VI	0,1	-3,6	I	5,9	2,7	IV	3,8	2,0	IV
	Π/M	5,1	2,8	IV	7,0	2,9	IV	0	-6,1	I	1,3	-0,3	I	0,7	-0,5	I
10	B/G	4,0	4,4	VI	7,7	4,9	VI	0	-4,5	I	1,2	2,1	IV	1,6	1,2	III
10	Π/M	0,6	1,7	III	1,4	2,4	IV	0	-6,9	I	0,2	0,7	II	0,2	-0,8	I
30	B/G	1,8	1,9	III	2,6	2,8	IV	0	-7,8	I	0,9	-0,1	I	1,3	0,2	II
	Π/M	0,4	0,1	I	0,4	0,3	I	0	-9,3	I	0,1	-2,8	I	0,2	-2,7	I

 Π римечание: B — валовые формы, Π — подвижные формы тяжёлых металлов в почве, K3 — категория (класс) загрязнённой почвы.

 $Note: G-gross\ forms,\ M-mobile\ forms\ of\ heavy\ metals\ in\ the\ soil,\ CS-contaminated\ soil\ category\ (class).$

мещаются в нижележащие горизонты вплоть до почвообразующих пород. Этим процессам дополнительно способствует механический состав почв, тем самым обеспечивая высокую скорость фильтрации почвенной влаги. В окрестностях источника загрязнения распространены в основном коричневые лесные почвы. Основными почвообразующими породами являются продукты выветривания осадочно-вулканогенных образований: порфириты, андезито-дациты, андезита базальты, известняки, конгломераты, песчаники. А коричневые лесные почвы характеризуются высоким содержанием гумуса (7,0-8,1%), лёгким и среднесуглинистым механическим составом, средней ёмкостью поглощения 33,0-39,6 мг-экв. на 100 г почвы, нейтральной и слабощелочной реакцией среды (рН 6,9-7,8). Миграция металлов в этих почвах обусловлена рядом факторов, важнейшими из которых являются окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства почв, содержание в них органического вещества, гранулометрический состав, а также водно-тепловой режим и геохимический фон региона, не изменяя механического состава почвы на дальних расстояниях. Валовые формы ТМ – потенциальный резерв подвижных химических элементов, которые активно участвуют в биологическом круговороте, характеризуя общую загрязнённость почвы.

Накопление ТМ в растениях зависит от многих факторов: степень загрязнённости почвы, биологической особенности растений и т. д. Так как загрязнённость почвенного по-

крова окрестностей АГМК меняется в зависимости от удалённости источника загрязнения, следовательно, меняется также содержание в почве форм ТМ. Нужно отметить, что усваиваемые формы металлов для растений — это количество подвижных форм ТМ, которое находится в прямой зависимости от наличия в почве валовых форм. Таким образом, снижение содержания ТМ в растениях по мере удаления от источника загрязнения находится в прямой зависимости от степени загрязнённости ОС.

Оценка загрязнения почв тяжёлыми металлами по геоэкологическим коэффициентам. Рассчитанные геоэкологические коэффициенты представлены в таблице 2. В целом, все исследуемые химические элементы можно разделить на три основные группы по значению $K_{\rm L}$ в следующей классификации. Очень сильному уровню загрязнения (K_{ν} > 10) соответствуют валовые содержания Си и Pb в пределах 3 км от источника загрязнения (АГМК) в северо-восточном направлении. Далее по мере удаления от комбината отмечается резкое снижение значение $K_{\rm L}$ в диапазоне от умеренного до слабого. Особо следует указать случай с Мп. По расчётным данным, вне зависимости от границ распространения загрязнения значения $K_{\mathbf{k}}$ находятся за пределами слабого содержания $(1,0 < K_k < 1,5)$ вне зависимости от формы их содержания.

Индекс геоаккумуляции ($I_{\rm reo}$) позволяет сравнивать содержание химического элемента в исследуемых образцах с его значением в земной коре (кларк концентраций). Однозначно

использование $I_{\rm reo}$ имеет цель минимизации тех изменений, которые могут произойти с кларковыми концентрациями химических элементов, вызванных естественными геологическими изменениями в данном регионе. Анализ результатов по $I_{\rm reo}$ представлен в таблице 2, согласно которым выявлена высокая категория загрязнения (VI) исследуемых почв с удалённостью 3 км для всех рассмотренных элементов, за исключением марганца. По мере удаления от источника загрязнения отмечается снижение категории загрязнённости до I класса.

Применение при расчётах геоэкологических коэффициентов значений кларков химических элементов в качестве постоянной величины содержания последних направлено на отделение абиотического содержания ТМ от его антропогенного составляющего в поверхностном горизонте почв. Конечно, при оценке техногенной нагрузки ТМ на ОС активно применяются значения ПДК, установленные для почвенного слоя. Но здесь может скрываться такой антропогенный фактор, как влияние атмосферных поллютантов, которые в течение времени оседают на поверхность почвы, в особенности по направлению розы ветров. А источником воздушного загрязнения ТМ в ОС могут быть дымовые или газообразные выбросы, а также пылевые выбросы из хранилищ или отходов и т. д.

Содержание ТМ в растениях, индекс мобильности и коэффициент биологического накопления ТМ. Проведённые исследования показали, что для всех растений в пределах одной экспериментальной площадки содержание отдельных ТМ статистически не различается и может быть усреднено (табл. 3).

Высокое содержание ТМ определено в образцах растений с экспериментального участка вблизи АГМК (3 км). Далее, по мере удаления от АГМК, наблюдалось значительное снижение содержания ТМ в образцах всех растений. При этом вегетативные и генеративные органы растений с разной интенсивностью накапливали ТМ. К примеру, у картофеля и свёклы содержание всех исследуемых ТМ в ботве в среднем в два раза превышало их содержание в клубнях. А в остальных растениях (морковь, перец и баклажан) отмечено в среднем троекратное повышенное содержание ТМ в листьях по сравнению с их корнеплодами и плодами (табл. 3). Однако для всех растений отмечается общая закономерность. По мере удаления от комбината разница в содержании ТМ в различных органах одного и того же растения сохранилась на самых удалённых экспериментальных участках (30 км). Данные изменения содержания ТМ в биологическом материале могут быть обусловлены геохимическими особенностями почв рассмотренных участков, которые составляют верхнюю часть осадочных пород, и снижением фактора воздушного переноса в зоне распространения преобладающих ветров. В таком ключе содержание ТМ в почве может быть не вполне реальным показателем их доступности для

Таблица 3 / Table 3
Содержание тяжёлых металлов в овощах (мг/кг) в зоне техногенеза
Алавердского горно-металлургического комбината с учётом розы ветров
Heavy metals concentration in plants (mg/kg) in the technogenesis zone of the
Alaverdi copper smelting enterprise, taking into account the wind rose

Варианты опыта		Улал	іённос	— ть от	источн	ика	а загрязнения в северо-восточном направлении, км										
Experience options						source of pollution in a north-easterly direction, l											
				3					10		30						
		Cu	Pb	Mo	Zn	Co	Cu	Pb	Mo	Zn	Со	Cu	Pb	Mo	Zn	Со	
Картофель	1	70,5	68,4	10,5	314,0	6,5	46,1	54,5	1,8	115,0	1,4	30,0	1,1	0,4	100,2	0,2	
Solanum tuberosum L.	2	34,5	41,7	3,4	197,0	3,7	27,5	38,1	0,8	81,0	0,5	2,9	0,1	0,1	32,8	0,1	
Свёкла	1	51,0	101,6	6,7	3124,3	4,9	56,4	71,2	4,0	68,7	1,3	20,5	2,3	0,7	74,4	0,5	
Beta vulgaris L.	2	38,9	36,8	3,7	169,0	2,1	31,4	37,8	2,0	60,4	0,9	4,5	0,5	0,5	21,7	0,7	
Морковь	3	77,0	131,0	4,3	220,6	4,4	47,3	37,2	1,3	104,0	1,8	13,8	3,6	0,2	60,5	0,18	
Daucus carota L.	4	25,7	20,8	1,2	25,7	1,0	25,7	10,3	11,9	44,3	0,8	1,1	0,9	0,1	2,9	0,03	
Перец	3	68,2	85,2	6,9	83,0	3,3	35,5	48,2	1,9	61,1	1,0	9,4	2,2	0,7	13,1	0,4	
Capsicum annum L.	5	29,3	19,3	1,2	26,7	1,0	14,6	17,4	0,9	44,4	0,9	3,0	0,9	0,1	3,3	0,02	
Баклажан	3	62,5	85,2	4,9	154,6	4,9	46,0	43,5	0,9	67,9	0,8	16,9	2,4	0,9	33,9	0,3	
Solanum melongena L.	5	27,3	27,4	2,0	84,9	10,8	20,4	14,9	0,8	19,5	0,4	4,2	0,9	0,2	4,7	0,1	

Примечание: 1 – ботва; 2 – клубни; 3 – листья; 4 – корнеплоды; 5 – плоды. Note: 1 – tops; 2 – tubers; 3 – leaves; 4 – roots; 5 – fruits.

Таблица 4 / Table 4

Значения индекса мобильности $(I_{_{\mathrm{M}}})$ и коэффициента биологического накопления $(K_{_{\mathrm{5n}}})$ в овощах, выращенных в зоне влияния Алавердского горно-металлургического комбината Mobility index $(I_{_{\mathrm{m}}})$ and biological accumulation factor $(K_{_{\mathrm{ba}}})$ in vegetables grown in the technogenesis zone of the Alaverdi copper smelting enterprise

Растение	Коэффи-	Уда	Удалённость от источника загрязнения в северо-восточном направлении Distance from the source of pollution in a north-easterly direction, km													I		
Plant	циент Coeffi-		Dista	$\frac{\text{nce } 1}{3}$	rom t	ne sou	irce o	гропп	10	1n a 1	nortn	30						
	cient	Cu	Pb	Mo	Zn	Co	Cu	Pb	Mo	Zn	Co	Cu	Pb	Мо	Zn	Со		
Картофель	$I_{_{ m M}}/I_{_{ m m}}$	2,04	1,64	3,09	1,59	1,76	1,68	1,43	2,25	1,42	2,82	10,34	10,06	6,08	3,05	2,57		
Solanum tuberosum L.	$K_{ m 6H}/K_{ m ba}$	0,08	0,16	0,27	1,16	0,16	0,47	0,14	0,05	0,44	0,03	0,47	0,03	0,16	1,98	0,01		
Свёкла	$I_{_{ m M}}/I_{_{ m m}}$	1,31	2,76	1,81	18,49	2,33	1,80	1,88	2,03	1,14	1,44	4,56	4,69	1,46	3,43	0,74		
Beta vulgáris L.	$K_{ m 6H}/K_{ m ba}$	0,07	0,20	0,22	7,46	0,11	0,56	0,83	1,45	1,42	0,08	0,35	0,06	0,47	1,43	0,06		
Морковь	$I_{_{ m M}}/I_{_{ m m}}$	3,00	6,3	3,58	8,58	4,42	1,84	3,61	0,11	2,35	2,20	12,55	3,91	2,63	20,86	6,06		
Daucus carota L.	$K_{ m 6H}/K_{ m ba}$	0,08	0,22	0,11	0,56	0,08	0,46	0,36	3,18	1,63	0,11	0,21	0,13	0,11	0,94	0,01		
Перец	$I_{_{ m M}}/I_{_{ m m}}$	2,33	4,41	5,75	3,11	3,33	2,43	2,77	2,04	1,38	1,09	3,13	2,44	6,73	3,97	25,63		
Capsicum annum L.	$K_{ m 6H}/K_{ m ba}$	0,08	0,15	0,16	0,25	0,07	0,32	0,5	0,68	1,16	0,07	0,18	0,07	0,33	0,24	0,02		
Баклажан	$I_{_{ m M}}/I_{_{ m m}}$	2,29	3,11	2,45	1,82	0,45	2,25	2,92	1,06	3,48	2,27	4,02	2,76	5,47	7,21	5,20		
Solanum melongena L.	$K_{ m \scriptscriptstyle 5H}/K_{ m \scriptscriptstyle ba}$	0,08	0,15	0,16	0,25	0,07	0,42	0,44	0,42	0,96	0,05	0,32	0,07	0,42	0,57	0,01		

растений. Исходя из этого, коэффициенты накопления ТМ в растениях были рассчитаны на основе доступности данного химического элемента и его поглощения конкретным растением [32]. При расчёте индекса мобильности $(I_{\mathbf{y}})$ для ближних экспериментальных участков (3 км) были установлены следующие ряды для каждого из растений (по табл. 4): картофель – Mo > Cu > Co > Pb > Zn; свёкла – Zn > Pb > Co > Mo > Cu; морковь — Zn > Pb >Co > Mo > Cu; перец – Mo > Pb > Zn > Co > Cu; баклажан – Pb > Mo > Cu > Zn > Co. На более удалённых участках (30 км) в сравнительных рядах имеют место небольшие изменения: картофель – Cu > Pb > Mo > Zn > Co; свёкла – Pb > Cu > Zn > Mo > Co; морковь - Zn > Cu >Co > Pb > Mo; перец – Co > Mo > Zn > Cu > Pb;баклажан – Zn > Mo > Cu > Co > Pb.

Отмеченные изменения могут быть связаны с повышенным содержанием валовых форм ТМ в образцах почв по сравнению с их подвижными формами согласно полученным результатам (табл. 1). Данный факт говорит о доступности валовых форм ТМ в почве при их поглощении и накоплении растениями.

Сравнение значения коэффициента биологического накопления $(K_{_{\mathrm{GH}}})$ ТМ в исследуемых растениях позволяет выявить следующее (табл. 4). Для всех пяти видов растений, выращенных на участках вблизи от комбината с удалённостью 3 км, по Си и Со в среднем значение $K_{_{\mathrm{GU}}}$ соста-

вило 0,09, а по Мо и Рb было в два раза больше (0,18). В случае же с цинком значение $K_{\rm бы}$ было наибольшим у свёклы (7,46), а наименьшим — у перца и баклажана (0,25). Для всех растений, выращенных на более отдалённых участках (30 км), значения коэффициента биологического накопления по Pb и Со в среднем были равны 0,04, а по меди — в среднем 0,3. В случае с Мо и Zn выявлены растения как с наименьшим значением (соответственно, морковь — 0,11 и перец — 0,24), так и с наибольшим (баклажан — 0,42 и картофель — 1,98) значением $K_{\rm fu}$.

Полученные результаты указывают на отличие процессов поглощения и накопления ТМ растениями. Известно, что молибден присутствует в почвах в виде анионов и, несомненно, нуждается в активном транспорте через плазмалемму клеток корней растений для поглощения [33]. А остальные ТМ для высших растений обычно поглощаются в виде двухвалентных ионов через каналы, которые специфичны для каждого элемента, либо гомеостаз достигается за счёт специфических механизмов активной экскреции, которые контролируются цитоплазматическими концентрациями [34].

Заключение

Тяжёлые металлы являются токсичными и загрязняющими веществами для живых

организмов и ОС, а горнодобывающая деятельность считается одной из основных причин выброса токсичных элементов в ОС. Но угрозу могут представлять предприятия, которые работают не в полную мощность. Остаётся фактом то, что эколого-токсикологические изменения в ОС, вызванные работой подобных предприятий, продолжают оставаться прямой угрозой для живых организмов. Анализ основных полученных результатов показал, что по валовому содержанию ТМ в образцах почвы на выделенных участках вблизи АГМК (3 км) представляются сравнительным рядом Cu > Pb > Zn > Co > Mn, в котором сохраняется для подвижных форм тех же ТМ, но уже с многократным уменьшением их содержания. По содержанию Cu, Pb, Zn и Co значение степени их подвижности в образцах почвы вблизи АГМК (3 км) в среднем составляло 15,5%, в случае с марганцем -25,5%. На более дальних расстояниях (30 км), по направлению розы ветров для данного региона, максимальная степень подвижности была у Си, Со и Мп (в среднем 14,3%), возможно, это обусловлено увеличением валовых содержаний ТМ по сравнению с их подвижными формами. Рассчитанные геоэкологические коэффициенты позволяют выявить степень антропогенной нагрузки на протяжении выбранного направления с учётом значений кларков ТМ. Оценка накопительной активности исследуемых ТМ растениями выявила, что вегетативные и генеративные органы растений с разной интенсивностью накапливали ТМ. Однако, по мере удаления от комбината, разница в содержании ТМ в различных органах одного и того же растения сохраняется на самых удалённых экспериментальных участках (30 км). При расчёте индекса мобильности ТМ для каждого растения, выращенного на ближних экспериментальных участках (3 км), получены сравнительные ряды: картофель - Mo > Cu > Co > Pb > Zn; свёкла -Zn > Pb > Co > Mo > Cu; морковь – Zn > Pb > Co > Mo > Cu; перец – Мо > Pb > Zn > Co > Cu; баклажан – Pb > Mo > Cu > Zn > Co. На более удалённых участках (30 км) в представленных сравнительных рядах имеют место небольшие изменения, что может быть связано с повышенным содержанием валовых форм ТМ в образцах почв по сравнению с их подвижными формами. Данный факт говорит о доступности валовых форм ТМ в почве при их поглощении и накоплении растениями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках науч-

ного проекта № 21Т-2H216 «Оценка геоэкологических рисков многокомпонентного воздействия техногенного загрязнения природнопочвенных поясов PA и разработка комплексных мер по их предотвращению».

References

- 1. Cimboláková I., Uher I., Laktičová K.V., Vargová M., Kimáková T., Papajová I. Heavy metals and the environment // Environmental factors affecting human health [Internet resource] https://www.intechopen.com/chapters/69435 (Accessed: 08.10.2019). doi: 10.5772/intechopen.86876
- 2. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // Environ. Chem. Lett. 2010. V. 8. P. 199–216. doi: 10.1007/s10311-010-0297-8
- 3. Surbakti E.P., Iswantari A., Effendi H.D., Sulistiono S. Distribution of dissolved heavy metals Hg, Pb, Cd, and As in Bojonegara Coastal Waters, Banten Bay // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. V. 744. Article No. 012085. doi: 10.1088/1755-1315/744/1/012085
- 4. Nguyen Van T., Ozaki A., Nguyen Tho H., Nguyen Duc A., Tran Thi Y., Kurosawa K. Arsenic and heavy metal contamination in soils under different land use in an Estuary in Northern Vietnam // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2016. V. 13. No. 11. Article No. 1091. doi: 10.3390/ijerph13111091
- 5. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grouns of toxic effect of heavy metals (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 1. P.4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
- 6. Sukiasyan A. Influence of heavy metals content in water of small rivers used for irrigation of maize of Armenian population // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 4. P. 40–45 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-4-040-045
- 7. Sukiasyan A.R., Kroyan S.Z., Skugoreva S.G., Kirakosyan A.A., Ghazaryan H.Gh. Consequences of the impact of some industrial plants on the content of heavy metals in soils // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 90–97 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-090-097
- 8. Hunanyan S.A. Accumulation of heavy metals in vegetable crops in the environs of technogenic zones of Alaverdi, Lori Marz of RA // Proceedings of Agrarian Science. 2012. V. 10. No. 3. P. 104–108 (in Russian).
- $9.\,Gill$ M. Heavy metal stress in plants: a review // Int. J. Adv. Res. 2014. V. 2. No. 6. P. 1043–1055.
- 10. Minkina T.M., Motuzova G.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G. Ecological resistance of the soil-plant system to contamination by heavy metals // Journal of Geochemical Exploration. 2012. V. 123. P. 33–40. doi: 10.1016/j.gexplo.2012.08.021
- 11. Sukiasyan A.R. Comparative analysis of heavy metals accumulation in the soil-plant system by the geo-

- accumulation index and transpiration rate of Zea mays L. // RUDN Journal of Ecology and Life Safety. 2019. V. 27. No. 1. P. 39-50 (in Russian). doi: 10.22363/2313-2310-2019-27-1-39-50
- 12. Seth C.S., Misra V., Chauhan L.K.S. Accumulation, detoxification, and genotoxicity of heavy metals in Indian mustard (*Brassica juncea* L.) // Int. J. Phytoremediation. 2012. V. 14. No. 1. P. 1–13. doi: 10.1080/15226514.2011.555799
- 13. Riyazuddin R., Nisha N., Ejaz B., Khan M.I.R., Kumar M., Ramteke P.W., Gupta R. A comprehensive review on the heavy metal toxicity and sequestration in plants // Biomolecules. 2022. V. 12. No. 1. Article No. 43. doi: 10.3390/biom12010043
- 14. Patra M., Bhowmik N., Bandopadhyay B., Sharma A. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance // Environmental and Experimental Botany. 2004. V. 52. No. 3. P. 199–223. doi: 10.1016/j.envexpbot.2004.02.009
- 15. Tuakuila J., Lison D., Lantin A.C., Mbuyi F., Deumer G., Haufroid V., Hoet P. Worrying exposure to trace elements in the population of Kinshasa, Democratic Republic of Congo (DRC) // Int. Arch. Occup. Environ. Health. 2012. V. 85. No. 8. P. 927–939. doi: 10.1007/s00420-012-0733-0
- 16. Firsova L.P. Processes of adsorption, desorption, and filtration of radiocerium solutions in soil // Moscow University Chemistry Bulletin. 2001. V. 42. No. 1. P. 66–70 (in Russian).
- 17. Cheng S. Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms // Environ. Sci. Pollut. Res. 2003. V. 10. P. 256–264. doi: 10.1065/espr2002.11.141.2
- 18. Ghori N.-H., Ghori T., Hayat M.Q., Imadi S.R., Gul A., Altay V., Ozturk M. Heavy metal stress and responses in plants // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 16. P. 1807–1828. doi: 10.1007/s13762-019-02215-8
- 19. Chileshe M.N., Syampungani S., Festin E.S., Tigabu M., Daneshvar A., Odén P.C. Physico-chemical characteristics and heavy metal concentrations of copper mine wastes in Zambia: implications for pollution risk and restoration // Journal of Forestry Research. 2020. V. 31. P. 1283–1293. doi: 10.1007/s11676-019-00921-0
- 20. Sukiasyan A.R., Kirakosyan A.A. Heavy metal pollution of river waters and coastal soils adjacent to the tailing storage facility territory // Water and Ecology: Problems and Solutions. 2020. No. 3 (83). P. 79–84 (in Russian). doi: 10.23968/2305–3488.2020.23.3.79-85
- 21. Dzhugaryan O.A. Plants as indicators and biomonitors of atmospheric pollution // Nature, City, Man. Yerevan, 1987. P. 260–262.
- 22. Soil resources of Mediterranean and Caucasus countries / Eds. Y. Yigini, P. Panagos, L. Montanarella.

- Luxembourg: Publications Office of the EU, 2013. 243 p. doi: 10.2788/91322
- 23. Vazhenin I.G. Diagnostics of soil fertility subjected to technogenic pollution // Bulletin. Soil Institute named after V.V. Dokuchaev. 1987. V. 40. P. 30–32.
- 24. Grechko V., Petrlik J., Matuštík J., Strakova J., Zarafyan I., Dulgaryan O., Amiragyan J., Aslanyan G. Mapping the distribution of heavy metals and persistent organic pollutants in the mining and industrial areas of the Tumanyan and Stepanavan regions. Lori Province. Republic of Armenia, 2018–2021 (Heavy metals and POPs in Lori Marz, Armenia. Results of research 2018–2021). 2021. 55 p. (in Russian).
- 25. Hunanyan S.A., Jhangiryan T.A., Mkrtchyan A.L. Influence of technogenic emissions of the AGMZ on the ecological toxicological state of the agroecosystems of the Debet River basin, RA // Evropeyskiy Soyuz Uchenykh. 2020. V. 6. No. 75. P. 26–30 (in Russian). doi: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.872
- 26. Jhangiryan T.A. The content of several heavy metals and nutrients in some nutritive plantsgrowing in the areas adjacent to the Drumbon and Kashen ores // Biological Journal of Armenia. 2021. V. 3. No. 73. P. 109–115 (in Armenian).
- 27. Sukiasyan A.R. New approach to determining the environmental risk factor by the biogeochemical coefficients of heavy metals // South of Russia: ecology, development. 2018. V. 13. No. 4. P. 108–118 (in Russian). doi: 10.18470/1992-1098-2018-4-108-118
- 28. Kasimov N.S., Vlasov D.V. Clarkes of chemical elements as comparison standards in ecogeochemistry // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya. 2015. No. 2. P. 7–17 (in Russian).
- 29. Müller G. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: Eine Bestandsaufnahme // Chemical Zeitung. 1981. V. 105. P. 157–164.
- 30. Alaverdi meteorological archive, Lori Region, Armenia [Internet resource] https://www.meteoblue.com/ru (Accessed: 24.08.2023).
- 31. Kirakosyan A.A., Sukiasyan A.R. Using MATLAB as an express method for evaluating experimental results // International Youth Conference: Information Technologies. Yerevan, 2005. P. 34–37 (in Russian).
- 32. Tukura B.W., Anhwange B.A., Mohammed Y., Usman N.L. Translocation of trace metals in vegetable crops grown on irrigated soil along Mada River, Nasarawa State, Nigeria // International Journal of Modern Analytical and Separation Sciences. 2012. V. 1. No. 1. P. 13–22.
- 33. Stangoulis J.C.R., Reid R.J., Brown P.H., Graham R.D. Kinetic analysis of boron transport in Chara // Planta. 2001. V. 213. No. 1. P.142–146. doi: 10.1007/s004250000484
- 34. Welch R.M., Shuman L. Micronutrient nutrition of plants // Crit. Rev. Plant Sci. 1995. V. 14. No. 1. P. 49–82. doi: 10.1080/07352689509701922