

Государственное образовательное учреждение
«Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко»

На правах рукописи



Шешницан Сергей Сергеевич

**БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ СЕЛЕНА В ЭКОСИСТЕМАХ
ДОЛИНЫ СРЕДНЕГО И НИЖНЕГО ДНЕСТРА**

03.02.08 – Экология (биология)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор сельскохозяйственных наук,
Голубкина Надежда Александровна

Тирасполь – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ОСОБЕННОСТИ БИОГЕОХИМИИ СЕЛЕНА	12
1.1. Биологическая роль селена	12
1.2. Особенности миграции селена в системе «почва – растение».....	15
1.2.1. Источники селена в почвах.....	15
1.2.2. Подвижность, биодоступность и распределение селена в почвах.....	17
1.2.3. Влияние почвенных процессов на биоаккумуляцию селена растениями.....	19
1.2.4. Селен в растениях	22
1.3. Биогенная миграция селена в водных экосистемах	24
1.4. Насекомые в процессах биогенной миграции селена	28
1.4.1. Селен в физиологии насекомых	28
1.4.2. Миграция селена в пищевых цепях с участием насекомых	30
1.4.3. Минеральный состав продуктов пчеловодства	32
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНО-ТЕРРИТОРИАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1. Природно-территориальные особенности долины Среднего и Нижнего Днестра	37
2.2. Обзор состояния изученности биогеохимии селена и особенности эколого-геохимических условий района исследования.....	42
ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	48
3.1. Краткая характеристика ключевых участков отбора проб.....	48
3.2. Материалы исследования, методика отбора проб и пробоподготовки	52
3.3. Методы определения элементного состава.....	55
3.4. Методы статистического анализа данных.....	56

ГЛАВА 4. СЕЛЕН В ЭКОСИСТЕМАХ СРЕДНЕГО И НИЖНЕГО ДНЕСТРА И ЕГО БИОАККУМУЛЯЦИЯ В ПИЩЕВЫХ ЦЕПЯХ.....	58
4.1. Миграция и биоаккумуляция селена в наземных экосистемах.....	58
4.1.1. Распределение и подвижность селена в почвах	58
4.1.2. Аккумуляция селена растениями в экосистемах, различных по ландшафтно-геохимическим условиям	69
4.1.3. Аккумуляция селена насекомыми в естественных и антропогенных экосистемах	78
4.1.3.1. Оценка содержания селена в насекомых	79
4.1.3.2. Особенности биоаккумуляции селена насекомыми в контрастных ландшафтно-геохимических условиях	85
4.2. Селен в биогеохимической цепи «почва – растения-медоносы – медоносные пчелы – продукты пчеловодства»	93
4.2.1. Содержание селена в растениях-медоносах, медоносных пчёлах и продуктах пчеловодства.....	93
4.2.2. Элементный состав компонентов пищевой цепи медоносных пчел в лесостепных и степных экосистемах долины Днестра.	99
4.2.3. Соотношение содержания элементов в компонентах пищевой цепи медоносных пчел и его влияние на аккумуляцию селена.....	108
4.3. Миграция и биоаккумуляция селена в лентических водных экосистемах.....	119
4.3.1. Содержание селена в компонентах водных биоценозов	119
4.3.2. Распределение и миграция селена в водных экосистемах	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	140
ВЫВОДЫ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Первичные материалы полевых и лабораторных исследований	182
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Результаты статистических расчетов	206

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Биосфера представляет собой единую слаженную относительно уравновешенную глобальную экологическую систему, в которой живые организмы тесно взаимосвязаны между собой и с окружающей средой посредством трофических цепей. Важнейшую роль в структуре биосферы играют биогеохимические пищевые цепи, по которым происходит биогенная миграция химических элементов через окружающую геохимическую среду и организмы [46]. Общая направленность биогенной миграции состоит в удержании микроэлементов в биосфере, живом веществе и в почвах, а проявляется она в вовлечении химических элементов в малый биологический круговорот веществ, в процессе чего происходит своеобразная дифференциация и избирательное поглощение одних элементов и рассеивание других [49].

Микроорганизмы, растения, животные и человек, являясь звеньями биогеохимических цепей, непрерывно взаимодействуют с геохимической средой. Взаимная связь естественных химических элементов с живыми организмами, с основными проявлениями их жизнедеятельности, с их численностью и биомассой, их ролью в миграции химических элементов, приспособляемостью к различным их концентрациям – все эти задачи призвана разрешить геохимическая экология – наука, возникшая на стыке экологии и биогеохимии [20].

Микроэлементы и их содержание привлекают внимание исследователей не только в связи с важностью их для жизнедеятельности организмов, но и как причина проявлений эндемических заболеваний (связанных с недостатком тех или иных элементов в компонентах окружающей среды) и токсичности (связанной с их избытком вследствие особенностей природных условий или антропогенных факторов). Гетерогенность геохимических условий и характера

миграции элементов вызывает необходимость их мониторинга в звеньях биогеохимических пищевых цепей.

Селен известен как жизненно важный микроэлемент с уникальными биологическими функциями и широким спектром действия его соединений. Он играет важную антиоксидантную роль в биосфере [20]. Эссенциальность селена, крайняя неравномерность распределения его в различных регионах вызывают неослабевающий интерес исследователей к этому микроэлементу. К тому же, ощущается явный недостаток в сведениях о распределении селена в пищевых цепях различных по геохимическому и экологическому состоянию регионов [14]. Изучение биогенной миграции селена приобретает особую актуальность в контексте изменения климата: по прогнозам исследователей современные тенденции изменения климата приведут к повсеместному снижению содержания селена в почвах, особенно в сельскохозяйственных регионах, что неизбежно повлечет за собой еще более широкую распространенность дефицита микроэлемента [211].

Согласно современным данным, геохимические условия территории Молдавии благоприятны для миграции элемента в различных компонентах экосистем и накопления его в растениях [40]. Однако вопрос о распределении селена в пищевых цепях в условия данного региона остается открытым. Изучение особенностей биогенной миграции в регионах с оптимальным содержанием селена в компонентах природной среды поможет скорректировать пути и способы решения проблем в селенодефицитных регионах. В связи с этим возникает необходимость изучения роли различных компонентов экосистем в биогенной миграции селена.

Одним из самых заметных компонентов экосистем являются беспозвоночные животные и их участие в биогенном круговороте химических элементов сложно и многообразно. О необходимости отведения этой группе животных значительного места в экологических исследованиях высказывался и основатель геохимической экологии – В.В. Ковальский [47, с. 195].

Среди беспозвоночных животных насекомые представляют подавляющее большинство видов в наземных и пресноводных экосистемах, где являются неотъемлемым компонентом и играют важную роль в их функционировании. Наряду с другими членистоногими, насекомые способны значительно изменять уровень и направление вещественно-энергетических потоков. В некоторых типах экосистем их суммарная биомасса может равняться или даже превышать таковую значительно более крупных позвоночных животных [88, 285]. Несмотря на столь значимую роль насекомых, являющихся важным промежуточным звеном в трофическом переносе микроэлементов во многих наземных и пресноводных пищевых цепях, механизмы и закономерности поглощения селена в пищевой цепи с участием этой группы животных изучены слабо [102, 184].

Степень разработанности проблемы.

Изучением различных аспектов биогеохимии селена в Молдавии занимался ряд исследователей. С.Р. Крайнов с соавт. [51, 52], В.М. Бобринский [7] и К.Е. Морару [244] внесли существенный вклад в изучение миграции селена в подземных водах. В работах О.П. Богдевича с соавт. [121] приведены первые данные о содержании элемента в почвообразующих породах, почвах и донных отложениях водоемов региона. В последнее десятилетие благодаря системным исследованиям М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук и Н.А. Голубкиной, проведенным преимущественно в долине Днестра [34, 37–41], а также в Днестровско-Прутском междуречье [15, 42], стало известно о распределении и миграции селена в биогеохимической пищевой цепи «почва–растение–человек», содержании элемента в поверхностных водах, донных отложениях и водных растениях. Вместе с тем, в литературе отсутствуют прямые данные о содержании подвижных форм селена в почвах региона, неисследованными остаются закономерности накопления элемента зоокомпонентами биоценозов, а также биогенная миграция селена в пищевой цепи водных экосистем долины Днестра.

Существенный вклад в изучение биоаккумуляции селена насекомыми внесли многие зарубежные исследователи [102, 139, 202, 203, 207, 253, 324–326, 344]. В этих работах показана физиологическая значимость селена для насекомых,

возможность биомагнификации его в пищевой цепи с участием насекомых, а также повышенная аккумуляция данного элемента этой группой членистоногих. Однако в подавляющем большинстве своем эти работы основаны на лабораторных экспериментах и не учитывают большой комплекс факторов, свойственных природной среде. Содержание селена в продуктах пчеловодства исследовано весьма фрагментарно, а данные о взаимодействии селена с другими элементами являются недостаточными и порой противоречивыми.

Миграция и аккумуляция селена в пресноводных экосистемах исследована достаточно подробно в связи с риском загрязнения элементом в ряде регионов мира. В последние десятилетия данной проблематике уделяли большое внимание [113, 132, 225, 233, 253, 267, 304, 305]. Объем накопленного к настоящему времени фактического материала позволяет проводить биодинамическое моделирование для прогнозирования аккумуляции селена в пищевой цепи водной экосистемы [267]. Вместе с тем, анализ работ, посвященных проблеме биогенной миграции селена в водных экосистемах, позволяет прийти к выводу о слабой изученности особенностей биоаккумуляции селена насекомыми как одной из доминантных групп водного биоценоза.

Цель и задачи исследования.

Цель настоящего исследования состояла в выявлении и изучении закономерностей биоаккумуляции и миграции селена в биогеохимических пищевых цепях в эколого-геохимических условиях долины Среднего и Нижнего Днестра.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие основные *задачи*, отражающие логику настоящего исследования:

- изучить особенности распределения и подвижности селена в почвах;
- провести оценку влияния геохимического фактора на биоаккумуляцию селена насекомыми в природных и антропогенных экосистемах;
- исследовать закономерности миграции селена в биогеохимической пищевой цепи «почва – растения-медоносы – медоносные пчелы – продукты пчеловодства»;

– определить уровень биоаккумуляции селена в лентических водных экосистемах в условиях различной антропогенной нагрузки.

Научная новизна исследования состоит в том, что впервые:

- 1) изучены закономерности распределения подвижных форм селена в почвах долины Днестра, которые свидетельствуют о высоком содержании водорастворимой фракции элемента, тесно взаимосвязанной с его валовым содержанием;
- 2) системно исследованы особенности биоаккумуляции селена насекомыми в естественных и антропогенных экосистемах долины Днестра, показана его биомагнификация в пищевых цепях и проанализировано распределение концентраций селена в насекомых разных систематических групп;
- 3) исследованы особенности аккумуляции и миграции селена в пищевой цепи медоносных пчел и изучена взаимосвязь концентраций селена с содержанием Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Hg, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, I, Sn, Sr, V, Zn, Si, P, Fe в теле пчел, меде и прополисе;
- 4) проведено комплексное изучение биогенной миграции селена в лентических гидроэкосистемах долины Днестра и показана возможность достижения токсического уровня его концентраций в пищевой цепи экосистемы Кучурганского водохранилища-охладителя Молдавской ГРЭС.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость. Фактический материал и полученные в ходе исследования данные существенно дополняют и конкретизируют особенности пространственного распределения селена в компонентах экосистем и биогеохимических пищевых цепях долины Среднего и Нижнего Днестра и могут послужить основой для моделирования геохимических процессов в ландшафтах как близких к естественным, так и антропогенных. Кроме того, они дополняют уже существующие представления о роли насекомых в биогенной миграции селена по ряду направлений: уровень биоаккумуляции микроэлемента насекомыми в регионах с его оптимальным экологическим статусом,

биомагнификация селена в пищевых цепях с участием насекомых, влияние ландшафтно-геохимических условий на аккумуляцию селена в пищевой цепи.

Практическая значимость обусловлена выявлением закономерностей распределения эссенциального микроэлемента селена в разных экосистемах и в разных организмах, что может быть использовано для оптимизации различных технологий (агротехника при освоении залежных земель, разработка пищевых добавок и др.), экологического контроля, а также организации биогеохимического мониторинга природно-антропогенных экосистем долины Днестра. Накопленный фактический материал может являться основой для более детальных исследований загрязнения селеном Кучурганского водохранилища и оценки рисков возможного токсического действия элемента в водной пищевой цепи.

Методология и методы исследования.

Методология исследования основывается на системном подходе к изучаемой проблеме и обусловлена необходимостью создания целостной картины взаимоотношений организма и окружающей его геохимической среды. Наряду с общелогическими и общенаучными методами в исследовании применялись частнонаучные методы, выбор которых был обусловлен особенностями изучаемых объектов (методы сбора биоматериала, методы отбора проб и пробоподготовки, методики разложения и фракционирования проб, флуориметрию, атомно-абсорбционную спектроскопию и масс-спектрометрию, а также методы статистической обработки данных).

Положения, выносимые на защиту:

1. Наличие в почвах долины Нижнего Днестра значительных количеств подвижных форм селена обуславливает его активное накопление растениями, а через них – насекомыми, при этом в пищевой цепи может происходить биомагнификация элемента.
2. Накопление селена насекомыми зависит от систематической принадлежности и дифференцировано в зависимости от характера потребляемой пищи, ландшафтно-экологических и ландшафтно-геохимических условий обитания.

3. Концентрация селена в организме пчел и продуктах пчеловодства зависит от содержания в них макро- и микроэлементов и эколого-геохимических условий.
4. В лентических водных экосистемах долины Днестра происходит активная биомагнификация селена в пищевой цепи, обуславливающая возможность достижения токсических концентраций элемента для организмов высших трофических уровней.

Степень достоверности результатов.

Достоверность и обоснованность полученных данных обеспечена:

- применением современных методов и средств естественнонаучного исследования, адекватных сформулированной цели и задачам;
- выполнением анализов в лабораториях, имеющих государственную аккредитацию;
- репрезентативностью выборок и адекватным применением методов статистического анализа данных, их компьютерной обработкой с точным определением уровня значимости статистических показателей и оценок;
- междисциплинарным уровнем анализа изучаемых процессов и явлений;
- согласованностью результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, его основных положений и выводов с уже имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

Апробация результатов исследования.

Результаты исследования докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях: «Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья» (г. Тирасполь, 2012); «Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы» (г. Гродно, 2013); «Управление бассейном трансграничного Днестра в условиях нового бассейнового договора» (г. Кишинев, 2013); 9th International Soil Science Congress “The Soul of Soil and Civilization” (Side, Antalya, Turkey, 2014); «Актуальные вопросы энтомологии» (г. Ставрополь, 2014, 2015, 2017); «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» (г. Барнаул,

2015); «Академику Л.С. Бергу – 140 лет» (г. Бендеры, 2016); «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы» (г. Москва, 2017); «Проблемы экологии и сельское хозяйство в XXI веке (г. Москва, 2017).

Публикации по теме диссертации.

По материалам диссертации опубликованы 23 печатные работы, из которых 5 – статьи в журналах из перечня, рекомендованного ВАК, 2 – в изданиях, включенных в мировую базу данных научного цитирования Scopus; 4 – статьи в других рецензируемых журналах, 10 – в материалах и тезисах конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 217 страницах, из которых 140 страниц основного текста, содержит 29 рисунков и 18 таблиц, состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы и двух приложений на 36 страницах. Библиография включает 355 литературных источников, из них 261 – на иностранных языках.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю Н.А. Голубкиной за постоянное внимание и чуткое отношение к работе, ценные советы, дружескую атмосферу общения, за ее доверие и терпение. Выполнение данной работы было бы невозможно без плодотворного сотрудничества и всестороннего содействия на всех этапах исследования к.б.н. М.В. Капитальчук и к.г.н. И.П. Капитальчук, за что автор выражает им сердечную благодарность. Считаю своим долгом высказать слова искренней признательности своим педагогам-биологам, а впоследствии добрым друзьям и коллегам Котоминой Л.В. и Стяжкиной Е.Е. Отдельную благодарность автор адресует своей матери, а также жене Татьяне за поддержку, понимание и ободрение в трудные моменты, советы в ходе работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ОСОБЕННОСТИ БИОГЕОХИМИИ СЕЛЕНА

1.1. Биологическая роль селена

Химические элементы избирательно захватываются живыми организмами в зависимости от своих физиологических потребностей, что обуславливает их различную вовлечённость в биогенный круговорот [18]. Поэтому невозможно понять закономерности миграции химических элементов, не выяснив пути и процессы их концентрирования в организмах, потребности организмов в микроэлементах, т. е. их биологическую роль [46].

В истории изучения биологической роли селена можно условно выделить три периода. Исторически так сложилось, что изначально селен и его соединения считали исключительно токсичными для организмов. Следующий этап интереса к селену начинается с открытия К. Шварца и С. Фольца пищевой ценности этого элемента. Третий этап ознаменовался открытием селенсодержащего фермента глутатионпероксидазы и выявлением обширных территорий с недостатком селена в среде, кормах и продуктах питания [20].

Первые упоминания о проявлениях токсичности селена (селеноза) относят к XIII веку, когда Марко Поло описал некротические изменения копыт у своих лошадей во время его путешествия по Западному Китаю. Он связал эту проблему с поеданием лошадьми некоторых растений, которые не поедались местными животными. Следующее упоминание о проблемах с домашними животными, связанными с выпадением волос, болезнями копыт и суставов, репродуктивными расстройствами и даже гибелью, которое сегодня связывают с селенозом, относится ко второй половине XVI века в Колумбии (Южная Америка). У людей, проживавших на той территории, также наблюдались пороки развития. Сходная проблема с лошадьми была снова зафиксирована в середине XIX века в Южной

Дакоте (США). Фермеры связывали так называемую «щелочную болезнь» с местной засоленностью почв. Только в 1931 году исследователи смогли объяснить щелочную болезнь как хронический селеноз [282].

Сегодня известно, что высокие дозы селена в пище при кратковременном потреблении вызывают острую токсичность, быстро приводящую к смерти. Употребление умеренно повышенного количества селена в течение более длительного времени вызывает хронический селеноз, сопровождающийся потерей массы тела, снижением плодовитости, уродствами у потомства, катарактогенным действием и др. [14].

Механизм токсичности селена объясняется сегодня с двух основных гипотетических позиций. Первая из них основывается на химическом сходстве серы с селеном и рассматривает токсичность селена как результат неспецифического замещения серы на селен в серосодержащих аминокислотах и нарушения третичной структуры белков, ведущих к образованию дисфункциональных ферментов [234, 306]. С точки зрения второй позиции объясняют тератогенные эффекты и гибель эмбрионов птиц. Основной причиной таких последствий усматривают в усилении окислительного стресса при повышенных концентрациях соединений элемента [300].

Пищевая ценность и эссенциальность микродоз селена, как было упомянуто ранее, впервые была установлена в 1957 году, когда была обнаружена его дополняющая роль в предотвращении некроза печени и экссудативного диатеза у крыс и цыплят [294].

К настоящему времени в общей сложности известно 30 семейств селенопротеинов, а селеносодержащие белки обнаружены у представителей всех царств живых организмов, что иллюстрирует универсальную эссенциальность селена [130, 218, 219, 353]. В частности, белки, содержащие 21-ую природную аминокислоту селеноцистеин (Sec) обнаруживаются у всех трех основных форм жизни (бактерии, археи и эукариоты) [195]. Хотя функции многих селенопротеинов остаются неописанными, для некоторых, таких как глутатионпероксидазы, тиоредоксинредуктазы, йодтирониндейодиназы и

селенофосфатсинтетазы была изучена физиологическая роль. Все эти белки имеют антиоксидантные функции, и даже такой фундаментальный процесс как, например, синтез ДНК зависит от активности тиоредоксинредуктаз [322].

Отсюда следует, что для поддержания нормальных физиологических функций организма необходимо поступление адекватных количеств селена с пищей. Согласно рекомендациям ФАО/ВОЗ, уровень потребления селена должен составлять 26 мкг/сут для женщин и 34 мкг/сут для мужчин [339], а по данным Комиссии Института медицины (США) по пищевым антиоксидантам и родственным соединениям, допустимый уровень потребления элемента составляет 55 мкг/сут для обоих полов [152]. В то же время, доза 150–200 мкг/сут имеет, прежде всего, антиоксидантный и иммуноукрепляющий эффект, а также определённые противораковые свойства [14].

При дефиците селена в пище наблюдается снижение аппетита, роста, бесплодие и даже стерильность, мышечная слабость, высокая восприимчивость к инфекциям, болезни сердца, увеличивается риск заболевания раком и др. Предельный случай – глубокий селенодефицит в пищевой цепи – обуславливает развитие специфических эндемий: кардиомиопатии (болезнь Кешана) и остеоартропатии (болезнь Кашина – Бека) у людей, беломышечной болезни и общей мышечной дистрофии у животных [14, 138].

Одной из наиболее характерных особенностей экотоксикологии селена является очень тонкая грань между оптимальными для питания и потенциально токсичными концентрациями элемента [340]. При этом селен оказывается менее токсичным для большинства растений и беспозвоночных животных. Среди позвоночных высокие концентрации селена в пище наиболее сильно отражаются на репродуктивной функции, причём более уязвимыми оказываются яйцекладущие виды: для них порог токсичности является самым низким. В худшем случае токсичность селена приводит к исчезновению локальных популяций и тератогенному эффекту у птиц, рыб и млекопитающих [349].

Таким образом, селен является жизненно важным биогенным микроэлементом с уникальными функциями и широким спектром биологического

действия его соединений, выполняющим важную антиоксидантную роль в биосфере [20]. Однако тонкая грань между эссенциальностью и токсичностью делает селен потенциально опасным токсикантом, избыточные количества которого в окружающей среде могут иметь серьезные экологические последствия для биоты и человека.

1.2. Особенности миграции селена в системе «почва – растение»

Селен является ближайшим соседом серы по Периодической системе и очень похож на неё по своим химическим свойствам: это анионогенный элемент с переменной валентностью. В окружающей среде селен может существовать в нескольких степенях окисления – Se^{-2} , Se^{-1} , Se^0 , Se^{+4} , Se^{+6} . Все соединения селена аналогичны по свойствам соединениям серы. Однако в биосфере селен мигрирует менее интенсивно, чем сера, что объясняется более легкой восстанавливаемостью его соединений. Во многих системах, где сера находится в подвижной сульфатной форме, селен может находиться только в малоподвижной форме элементарного селена или селенидов [64].

1.2.1. Источники селена в почвах

По распространенности в земной коре селен занимает 68 место и является высоко рассеянным элементом [246]. Кларк селена в литосфере по Виноградову составляет 50 мкг/кг [10]. На территориях, где подстилающие материнские породы содержат большое количество селена, повышенное содержание элемента может обнаруживаться в почвах как результат выветривания, выщелачивания и миграции в почвенных растворах [264, 277, 312, 327, 334]. В подобных условиях формируются так называемые «селеновые» почвы с высокими концентрациями элемента [246]. Например, в Ирландии встречаются самые богатые селеном почвы, его источником в которых являются черные сланцы с рекордным содержанием микроэлемента – 1250000 мкг/кг [255]. Сланцы также являются

основной причиной высокого содержания элемента в почвах Китая [292, 355], в аридных регионах западной и юго-западной части США (Калифорния, Колорадо, Южная Дакота, Вайоминг) [220, 269, 317]. Хотя выветривание осадочных пород и миграция селена с почвенными растворами являются естественными процессами, высвобождение токсических концентраций элемента может быть вызвано и антропогенной деятельностью [268]. В зарубежной литературе уже стал классическим пример влияния человеческой деятельности на загрязнение селеном водной экосистемы водохранилища Кестерсон (долина реки Сан-Хоакин, Калифорния), где были зафиксированы серьёзные последствия для биоты водоёма, в особенности для рыб и птиц [254, 289]. Причиной катастрофических последствий для биоты являлись дренажные воды, обогащённые геогенным селеном, которые сливались в водохранилище с сельскохозяйственных полей. Ещё одним антропогенным источником поступления селена в почвы являются выбросы пыли и золы от сжигания каменного угля [231, 232].

Сравнение среднего содержания селена в почвах (от 10 до 2000 мкг/кг при среднем значении 400 мкг/кг [173]) и средней концентрации селена в земной коре (50 мкг/кг [10]) указывает на то, что атмосферные осадки могут также играть важную роль в глобальном распределении селена в почвах [341]. Расчёты показали, что ~60% поступающего в атмосферу селена связаны с естественными источниками (выветривание земной коры, брызги морской воды, извержения вулканов, биологическая активность в морской и континентальной биосфере), а оставшиеся 40% – с антропогенной эмиссией (сжигание ископаемого топлива, производство цветных металлов и др.) [336].

Таким образом, селен в почвах может иметь как локальные, так и региональные источники. Локальными источниками являются почвообразующие породы (*геогенные источники*), из которых селен может быть мобилизован в процессах выветривания или выщелачивания, а также селеносодержащие удобрения (*антропогенные источники*). Дополнительным источником селена в почвах могут быть влажные и сухие атмосферные осадки антропогенного (сжигание

ископаемого топлива, выплавка металла) и природного характера (биометилирование, вулканическая активность).

1.2.2. Подвижность, биодоступность и распределение селена в почвах

Если региональные и крупномасштабные процессы играют ведущую роль в глобальном перераспределении селена, то локальное распределение элемента в наземных экосистемах обусловлено гораздо менее масштабными процессами, связанными с мобильностью и биодоступностью (например, превращение одних форм элемента в другие, растворимость соединений элемента, их поглощение и др.) [301].

Химические процессы, влияющие на подвижность селена в почве, изучены достаточно хорошо [169]. Растворимость элемента, а, следовательно, его подвижность, возрастает с увеличением окислительно-восстановительного потенциала. В почвах элемент присутствует преимущественно в неорганической форме, но может образовывать комплексные соединения с органическими веществами или встраиваться в органические и органоминеральные коллоиды [169, 223, 247, 337].

При обычных условиях среды в почве присутствуют анионы селенистой (H_2SeO_3) и селеновой (H_2SeO_4) кислот – соответственно селенит- (SeO_3^{2-}) и селенат-анионы (SeO_4^{2-}) [287]. В окислительной среде преобладающей формой как в кислых, так и в щелочных почвах являются анионы SeO_4^{2-} . В переходной окислительно-восстановительной обстановке основными формами элемента становятся HSeO_3^- и SeO_3^{2-} , при этом HSeO_3^- более характерен для кислых почв, а SeO_3^{2-} – для щелочных [95]. Se^{-2} существует в виде газообразного селеноводорода, а также селенидов некоторых металлов (например, селенида железа), которые являются самыми труднорастворимыми формами элемента [159, 239]. В некоторых исследованиях показано, что почвенные бактерии могут превращать селениты и селенаты в наночастицы Se^0 [127, 150, 309], при этом

остаётся неясным значение микробной продукции наночастиц свободного элемента и какова их дальнейшая судьба в почвенной системе. Летучие органические соединения, такие как диметилселенид и диметилдиселенид, также могут присутствовать в почве [133].

Преращения восстановленных и окисленных форм элемента в почвах происходят сравнительно медленно [351]. Растворимость, подвижность и биодоступность неорганических форм селена снижается с уменьшением степени окисления: селенат (+6) > селенит (+4) > элементарный селен (0) > селенид (-2). Последние две формы существования селена обычно обнаруживаются в твёрдой фазе.

В связи с преимущественно анионной формой селена в почве электростатические силы, вероятно, являются преобладающими в сорбционных взаимодействиях [287]. Известно, что 30–60% от общего запаса микроэлементов удерживается тонкодисперсными фракциями в почве [60]. Селен может сорбироваться гидроокисями или глинистыми частицами благодаря электростатическим взаимодействиям, которые очень чувствительны к pH [114, 283, 346], при этом SeO_3^{2-} сорбируется сильнее и прочнее, чем SeO_4^{2-} [137]. Сорбция селена увеличивается при усилении процессов выветривания материнской породы, при увеличении содержания полуторных оксидов железа и алюминия и с уменьшением размера почвенных частиц [105, 136]. В щелочной среде увеличение содержания кальция может усиливать сорбцию селенита как путём образования осадка $\text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [251], так и посредством адсорбции на поверхности частиц: в карбонатных почвах CaCO_3 является преобладающим сорбентом селена [330].

Известно также, что органическое вещество влияет на иммобилизацию селена в почвах [126], но механизмы взаимодействий в системе «селен – органическое вещество» остаются малоизученными. В зависимости от типа связывания, селен может быть либо легко мобилизован (например, путем регулирования pH), либо иммобилизован (например, ковалентное включение в органическое вещество).

Распределение селена в почвенном профиле даёт ключ к разгадке поведения этого элемента в процессе почвообразования. Оно тесно связано с содержанием органического вещества в поверхностных горизонтах и железа в нижних горизонтах. Другими важными факторами, определяющим как абсолютные концентрации элемента, так и его содержание в различных почвенных горизонтах является тип почвы, почвообразующая порода, величина рН и, в некоторой степени, осадки [95].

Поскольку селен преимущественно связывается в гумусовом горизонте почв, где происходят процессы комплексообразования, миграция элемента в почвенном профиле происходит преимущественно в форме комплексов с органическими веществами посредством выщелачивания его в нижние горизонты с почвенной влагой [98, 136]: более 90% селена в почвенных растворах находится в связанном с органическим веществом состоянии [332]. Содержание элемента закономерно снижается с глубиной с уменьшением количества органического вещества почвы [142]. Однако максимальная концентрация селена наблюдается на глубине от 40 до 80 см. В верхнем слое почвы и при переходе к почвообразующей породе количество элемента может уменьшаться [214].

Таким образом, подвижность и биологическая доступность неорганического селена в почвенной среде регулируются рН и окислительно-восстановительным потенциалом и возрастают с увеличением их значений, а также с уменьшением содержания соединений алюминия, железа, кальция, глинистых частиц и органического вещества в почве. Распределение элемента в вертикальном профиле почв тесно связано с содержанием органического вещества.

1.2.3. Влияние почвенных процессов на биоаккумуляцию селена растениями

Среди всех форм существования селена наиболее подвижными и биодоступными для растений, а, следовательно, наиболее значимыми в биогеохимическом аспекте, являются селениты и селенаты [213]. Поэтому

очевидно, что факторы, влияющие на подвижность и биодоступность селена в почвах, также влияют на аккумуляцию его растениями.

Увеличение pH обычно упоминается как самый важный фактор, определяющий высокое содержание селена в сельскохозяйственных растениях [112, 135]. Аккумуляция селена, как правило, положительно коррелирует с pH, но эта связь наиболее ярко прослеживается при значениях pH, при которых прекращается адсорбция селената на оксидах железа (\sim pH 6,5) [135]. Связь между pH и аккумуляцией селена изменяется в зависимости и от других факторов, включая тип почвы: увеличение pH коррелирует с более высоким уровнем аккумуляции селена на песчаных и суглинистых почвах, но не на глинистых почвах [180, 210]. Кроме того, показано, что в почвах, богатых гумусом, аккумуляция селена снижается с ростом pH [158, 210]. Подобные исследования подтверждают, что тенденции в поглощении селена во многом зависят от типа почвы.

Кроме pH на аккумуляцию селена существенное влияние оказывает содержание органического вещества в почве. Поскольку гумус способствует удержанию селена в почвах, было бы логично предположить, что содержание органического вещества связано отрицательной корреляционной связью с биодоступностью селена. Такая зависимость наблюдалась некоторыми исследователями [147, 210]. Однако сильная положительная корреляционная зависимость между содержанием гумуса и аккумуляцией селена также зафиксирована [284]. Напротив, в работе [210] показано возрастание биоаккумуляции селена растениями при среднем содержании гумуса (от 5 до 11%), но отмечено снижение уровня биоаккумуляции при содержании гумуса более 11%. Были предложены различные гипотезы для объяснения, казалось бы, противоречивых результатов. Органическое вещество почвы улучшает ее структуру и способствуют формированию окислительных условий, чем увеличивает биодоступность [179, 210]. С другой стороны, дифференцированное связывание селена с фульвокислотам и гуминовыми кислотам может изменять биодоступность элемента в почвах. Х. Кин [271] указывал, что селен слабо связан

с фульвокислотами и относительно прочно – с гуминовыми кислотами. В результате, почвы с высоким содержанием фульвокислот могут способствовать повышению биодоступности элемента [329]. И, наконец, согласно ещё одной гипотезе, с увеличением содержания органического вещества увеличивается микробная активность, что способствует включению неорганического селена в биомассу [189, 347].

Другим фактором, влияющим на накопление растениями селена, является ионный состав почвы. Сульфат- и фосфат-ионы могут конкурировать с селенат- и селенит-ионами за одни и те же обменные комплексы в почвах по причине близкого сходства и способствуют десорбции селена из них. Так, селенат-ион ведёт себя подобно сульфату: его подвижность высокая, а сорбция в почвах в целом достаточно низкая. Селенит-ион подобен фосфату и в основном сорбируется в большинстве почв. Поэтому добавление SO_4^{2-} и PO_4^{3-} в почвы, особенно со щелочной реакцией, может усиливать поглощение селена растениями [95]. Подобные конкурентные взаимоотношения наблюдаются для гидроксид-, арсенат-, молибдат- и силикат-анионов, и в меньшей степени для фторид-ионов [110, 182, 205, 354].

Интересно, что сами растения оказывают влияние на формы существования селена в почве. В ризосфере он может находиться в восстановленных формах элементарного селена и селенидов, что обусловлено высокой концентрацией органических кислот и протонов, выделяемых из корней, а также высокой биологической активностью микроорганизмов [248, 256, 323]. Однако сравнительно недавно было показано, что растения способны окислять восстановленные формы селена в подвижные селенаты и активно поглощать их корнями. На это указывает тот факт, что в зоне ризосферы большее количество селена находится в легко извлекаемых формах (растворимой и/или обменной) [256].

Если влияние отдельных факторов на аккумуляцию селена растениями известно и изучено в контролируемых экспериментальных условиях, которые очень упрощают химические, физические и биологические процессы,

происходящие в природе, то сочетание факторов, влияющих на накопление селена в природных системах, в большей степени неизвестно. Неизвестно также, какие из процессов, влияющих на подвижность и биодоступность селена в почве, являются доминирующими [341].

Когда все факторы остаются постоянными, селеновый статус растений линейно связан с концентрациями элемента в почве [124, 194]. В целом, подвижность и биологическая доступность не только взаимосвязаны, но и зависят от взаимодействия между рН почвы, содержанием глинистых частиц, ионным составом, а также от микробиологической активности почвы и климатических факторов (например, влажность и эвапотранспирация [274, 347]). Совокупное взаимодействие между всеми этими факторами в основном приводит к нелинейному соотношению между подвижностью селена в почвах и его биодоступностью для растений.

1.2.4. Селен в растениях

Вопрос об эссенциальности селена для высших растений до сих пор однозначно не решен и остается спорным [291, 311]. Иногда его рассматривают как условно необходимый элемент питания растений [93]. Для низших растений – водорослей – есть все основания считать селен жизненно необходимым элементом для нормального роста и развития [270, 348].

По способности накапливать селен растения можно разделить на три группы согласно величине коэффициента биологического поглощения (K_b): (1) растения-аккумуляторы, способные накапливать в 100–1000 раз больше селена, чем его содержится в почве; (2) растения, для которых K_b составляет от 3 до 10; (3) растения-неаккумуляторы, в которых концентрация селена в 1–2 раза меньше, чем в почве [14].

Растения поглощают до 45% водорастворимых форм селена (в форме селенатов, селенитов или органического селена) или около 0,5–1% от общего

селена в почве. Кроме того, они способны абсорбировать листовой поверхностью и летучие соединения селена из атмосферы [181, 198, 230, 331].

Благодаря химическому сходству с серой, селен ассимилируется растениями посредством одних и тех же механизмов и метаболических путей [156]. Селенат-ионы активно поглощаются клетками растений с помощью белков-переносчиков сульфат-ионов против электрохимического градиента [125], а селенит-ионы, напротив, аккумулируются в растениях посредством пассивной диффузии [299, 335].

Ассимиляция селенатов преимущественно происходит в хлоропластах листьев [262]. Большинство растений, поглощающие из почвы селенаты, преимущественно их и накапливают, в то время как растения, поглощающие селениты, накапливают органические соединения селена [146]. Помимо возможного встраивания микроколичеств поглощенного селена в специфические селенопротеины, высшие растения включают селен в метаболические процессы по пути ассимиляции серы [352]. Это приводит к неспецифическому встраиванию селена в серосодержащие аминокислоты и их белки. По некоторым оценкам, у растений-неаккумуляторов около 10–15% селена находится в связанном с белками состоянии [240].

Распределение селена в органах растительного организма различается у разных видов, в разных фазах развития и зависит от физиологических особенностей [315]. У растений-гипераккумуляторов селен на ранних стадиях вегетации накапливается в молодых листьях, на более поздних – высокие концентрации элемента обнаруживаются в семенах, а в листьях, напротив, его содержание значительно снижается [164]. У сельскохозяйственных зерновых культур на стадии созревания часто наблюдаются подобные закономерности распределения селена в зерне и корнях, причем в стеблях и листьях концентрации элемента оказываются низкими [115]. Селенаты концентрируются преимущественно в старых листьях, а органические формы селена – в молодых активно растущих тканях [260, 261].

Если растения подвергаются воздействию высоких концентраций селена в зоне ризосферы, могут проявлять симптомы повреждения, которые проявляются в задержке роста, хлорозе, пожелтении, увядании и высыхании листьев, снижении синтеза белка и, в итоге, к гибели растения. При этом существуют выраженные различия между растениями-аккумуляторами и неаккумуляторами в количествах селена, которые они могут накопить без явных признаков токсичности. У неаккумуляторов порог токсичности зависит от формы аккумулированного селена. Селенаты и селениты, как известно, наиболее легко поглощаются и ассимилируются растениями, причем селениты могут оказаться более токсичными, чем селенаты. Данный факт объясняют более быстрым превращением селенитов в селеноаминокислоты [311].

Отдельные виды растений способны накапливать селен в очень высоких концентрациях даже на почвах с низким содержанием элемента. Содержание селена в них может достигать 0,6% сухой массы без каких-либо признаков токсичности. Эти растения известны как гипераккумуляторы селена и включают представителей родов *Astragalus* (Fabaceae), *Stanleya* (Brassicaceae), *Oenopsis* (Asteraceae) и *Xylorhiza* (Asteraceae) [125, 168, 273]. Они отличаются от других растений целым рядом физиологических особенностей в отношении поглощения и ассимиляции селена. Гипераккумуляция селена имеет важное экологическое значение, поскольку защищает растения-гипераккумуляторы от поедания их фитофагами, делает их устойчивыми к грибковым инфекциям и, возможно, аллелопатически действует на другие растения [241].

1.3. Биогенная миграция селена в водных экосистемах

В отличие от обитателей наземно-воздушной среды (атмобионтов), для организмов-обитателей водной среды – гидробионтов – характерна гораздо более тесная взаимосвязь со средой обитания. В окружающей воде организм находит растворенную и оформленную пищу, элементы минерального питания, биологически активные вещества, кислород и др. Поэтому адаптации

гидробионтов, в противоположность атмобионтам, направлены не на изоляцию от воздействий среды, а скорее на достаточно тесный контакт с ней [72]. Этим объясняются различия в характере и направлении биогенной миграции химических элементов в водных экосистемах в сравнении с наземными.

Соединения селена в воде могут находиться в растворённом и адсорбированном виде, хотя значительно они не сорбируются на взвешенных частицах (которые несут отрицательный заряд) и поэтому присутствуют преимущественно в анионной форме [305]. При диапазоне pH от 6 до 8 в воде присутствуют Se^0 , SeO_3^{2-} , HSeO_3^- и SeO_4^{2-} [243]. Селенит и селенат химически стабильными в природных водах, поскольку растворённый в воде кислород не способен быстро окислять селенит [286]. В нижних придонных слоях воды селенит сильно адсорбируется гидроокисями железа и марганца донных отложений, в то время как селенат слабо связывается с соединениями железа и не адсорбируется соединениями марганца [236; 283].

Донные отложения (седименты) представляют собой динамическую и достаточно сложную среду, где превращение соединений селена контролируется физико-химическими процессами и биотическими факторами. Основные процессы в донных отложениях, влияющие на доступность селена в пищевой цепи водной экосистемы и зависящие от pH и окислительно-восстановительного потенциала среды, включают: адсорбцию селена на оксигидроксидах марганца и железа и его выделение в поверхностном слое, минерализацию органического вещества, а также восстановление водорастворимых форм селена до Se^0 и селенопирита. Селен может быть мобилизован в донных отложениях и становится доступным для поглощения в пищевой цепи через процессы окисления и метилирования неорганических и органических форм элемента (корнями растений и микроорганизмами), в результате биогенного перемешивания (зарывание в грунт, рытье нор, пищевая активность рыб), а также физическим взмучиванием, связанным с циркуляцией и перемешиванием слоев воды [116, 226, 227].

В различных типах пресноводных экосистем поведение и интенсивность миграции селена в пищевой цепи может сильно различаться. Лентические системы характеризуются низким содержанием кислорода и высоким содержанием углерода, что способствует формированию восстановительных условий среды. В этих условиях селен часто встречается в форме селенита, который достаточно быстро утилизируется продуцентами и постепенно восстанавливается в более биодоступные органические формы. В лотических системах, для которых характерны высокая степень проточности и низкая продуктивность, селен находится в более окисленной форме селената, который хуже осаждается в донные отложения и, поэтому, не так быстро утилизируется. Биоаккумуляция селена рыбой значительно выше в лентических, чем в лотических экосистемах. Этот факт можно объяснить тем, что организмы, связанные с донными осадками стоячих водоёмов обнаруживают большую способность к накоплению селена, чем прикреплённые организмы в проточных водоёмах [258]. Кроме того, селен в воде лентической экосистемы может отличаться повышенной биодоступностью для продуцентов из-за присутствия в органической форме, ещё более легкоусваиваемой, чем селенат и селенит [117, 123].

Распределение и миграция селена в пищевой сети разных типов водных экосистем могут различаться, и они связаны не только с гидрологическими и гидрохимическими условиями, но и с особенностями преобладающих трофических связей. Так, например, в некоторых типах гидроэкосистем преобладающими являются бентосные детритные трофические цепи, в других – первичным звеном большинства пищевых цепей является фитопланктон. В обоих случаях может наблюдаться эффект биомагнификации (биологического усиления) селена [113, 304]. Причиной этого является накопление селена микроорганизмами – водорослями, бактериями, находящимися в основании пищевой цепи. Потенциально они способны концентрировать этот элемент на четыре – шесть порядков больше, чем его содержится в воде [107].

В отличие от многих поллютантов, селен является незаменимым элементом для водорослей [153], поэтому его поглощение является активным процессом, на который клетки затрачивают энергию. Кроме того, разные формы селена в воде аккумулируются с разной скоростью и сильно зависят от состава воды. Так, селенат проникает в клетки водорослей через каналы поглощения сульфата [171], поэтому в пресных водоёмах, где концентрация сульфатов на семь порядков ниже, чем в морской воде, интенсивность биоконцентрации селена существенно выше. Селенит быстро аккумулируется водорослями и является наиболее предпочтительной формой элемента для них [204, 275]. Кроме того, для водорослей характерна высокая межвидовая изменчивость в биоконцентрировании селена: различия могут составлять до пяти порядков [107]. Отсюда следует, что пространственно-временные изменения в структуре фитопланктона могут оказывать существенное влияние на биодоступность микроэлемента в течение сезона [305].

Слабоизученным аспектом миграции селена в водной пищевой цепи является его биоконцентрация бактериями. Показано, что бактериопланктон может концентрировать ещё большие количества элемента, чем фитопланктон [108], являясь особенно богатым источником селена для организмов-бактериофагов. Микроорганизмы играют важную роль в биогеохимическом цикле элемента в водных экосистемах как в процессах восстановления селена до элементарной формы и селенидов [178, 199, 295], так и посредством участия (наряду с растениями) в образовании летучих форм элемента [134, 155, 172].

Беспозвоночные являются важным звеном в экосистемах, связывающим первичных продуцентов и консументов высших трофических уровней. Хотя источником селена для большинства беспозвоночных-гидробионтов является пища, для некоторых видов (например, *Dressena polymorpha*) уровень поглощения селена из водной среды оказывается значительно выше [276]. Относительно высокие значения коэффициентов биологического накопления элемента были установлены для водных насекомых, являющихся ключевыми звеньями в динамике питательных веществ пресноводных экосистем [102].

1.4. Насекомые в процессах биогенной миграции селена

Насекомые – это особая группа животных, как по разнообразию биологических особенностей, так и по их многообразной роли в экосистемах. В зоокомпоненте наземных биоценозов наиболее выдающаяся роль, как по численности особей, так и по значению в круговороте веществ, безусловно, принадлежит насекомым. Лишь в почвенном ярусе они могут уступать по численности и роли другим группам беспозвоночных [6, 88]. Насекомые составляют основную часть рациона многих позвоночных животных, паукообразных и других беспозвоночных. Большинство пресноводных рыб являются энтомофагами, по меньшей мере, на одной из стадий жизненного цикла. Поэтому вклад насекомых заметен и в динамике пресноводных биоценозов [157]. Вместе с тем, исследования этой группы беспозвоночных животных в аспекте биологического круговорота селена только начинают развиваться.

1.4.1. Селен в физиологии насекомых

Всем насекомым необходимы различные минеральные вещества и микроэлементы. Минеральному питанию насекомых уделялось очень мало внимания в сравнении с другими необходимыми нутриентами, и количественные потребности для насекомых практически не изучены. Эссенциальность большинства элементов для насекомых рассматривается с точки зрения универсальной эссенциальности того или иного элемента [157]. Однако известно, что физиологическая потребность в конкретных биогенных элементах сильно различается у позвоночных животных и насекомых. Например, позвоночным необходимы значительные количества железа для синтеза гемоглобина и кальция для формирования костной ткани. В организме насекомых эти элементы не участвуют в подобных физиологических процессах (за исключением единичных видов, у которых железо также встраивается в молекулу гемоглобина) и необходимы им в микроколичествах. Многим насекомым-фитофагам необходимы

значительные количества калия и лишь микроколичества натрия, в то время как потребности позвоночных в этих макроэлементах носят обратный характер [249].

Селен, вероятно, играет важную роль в физиологии насекомых. Диапазон концентраций этого микроэлемента у данной группы членистоногих по оценкам А.Д. Покаржевского составляет 100–10000 мкг/кг [66], причём он намного шире, а верхняя граница на порядок выше, чем у других групп животных. Исследования субклеточного распределения данного элемента у насекомых позволило выяснить, что он играет наиболее значимую роль в митохондриальном энергетическом обмене [222]. Селен аккумулируется преимущественно в мальпигиевых сосудах и среднем отделе кишечника насекомых, но при достижении предела насыщения, его концентрации возрастают и в других органах и тканях [154, 207]. Установлено, что недостаток селена в пище вызывает снижение выживаемости и плодовитости плодовых мушек *Drosophila* sp. [237], в определённых концентрациях он благоприятно сказывается на физиологическом состоянии и росте шелковичного червя *Bombyx mori* [297], а добавление небольших количеств микроэлемента в пищу гусениц капустной пяденицы *Trichoplusia ni* делает их более устойчивыми к вирусной инфекции [265]. Благоприятный эффект на выживаемость при пониженных температурах оказывали введение дополнительных количеств селена в пищу мучного хрущака *Tenebrio molitor* [106]. Стоит отметить, что даже у *Musca domestica*, у которой не обнаружена глутатионпероксидаза и кодирующие её гены, селен, по-видимому, также регулирует перекисное окисление, но независимо от антиоксидантных ферментов и глутатиона [296]. В то же время, реакция насекомых на добавки соединений селена в пищу отличается от позвоночных животных [266].

Токсичность селена для насекомых была обнаружена ещё в конце 30-х гг. XX века. Было отмечено, что пшеница с высоким содержанием селена не заселялась паразитирующими на ней тлями, а хлопчатник при внесении в почву селената натрия становился токсичным для хлопковых клопов и хлопковой моли [59]. Современными исследованиями показано, что повышенные концентрации селена в пище снижают выживаемость и жизненные показатели насекомых,

увеличивают длительность преимагинальных стадий развития, причём негативное воздействие в пищевой цепи может проявляться даже в отсутствии биомагнификации [208, 324, 326]. Интересен факт различной ответной реакции насекомых-фитофагов на форму селена в пище. Фитофаги проявляют наибольшую антифидантную активность по отношению к неорганическим формам селена в пище (в особенности к селенату, несмотря на то, что селенит для них является самой токсичной формой) в сравнении с органическими (селеноцистином и селенометионином), что может иметь существенное экологическое значение [316, 325]. В отличие от насекомых-фитоконсументов, насекомые-детритофаги более толерантны к селену, и его токсичность проявляется при концентрациях в пище на порядок выше, чем для фитофагов. Наиболее токсичной формой элемента для детритофагов является селеноцистеин [208].

Таким образом, разные формы селена в пище насекомых могут оказывать заметное влияние на уровень биоаккумуляции и интенсивность миграции элемента в пищевой цепи, что, в конечном итоге, может иметь существенное экологическое значение.

1.4.2. Миграция селена в пищевых цепях с участием насекомых

Значение животных в биологическом цикле селена в наземных экосистемах привлекало внимание немногих исследователей [197]. Несмотря на существенную роль насекомых в экосистемном круговороте веществ и энергии, особый интерес к данной группе беспозвоночных в аспекте её участия в биологическом круговороте микроэлементов, в том числе и селена, возник лишь в последние десятилетия. Коэффициенты биологического поглощения, рассчитанные для насекомых аридных регионов выше (0,6–1,8), чем в гумидных (0,3–0,7) [21].

Экспериментальное изучение пищевой цепи насекомых было проведено в работе [326]. Показано, что растения преобразуют в органические соединения только часть поглощенного из почвы селена. Насекомые-фитофаги все

поглощенное количество элемента переводят в органическую форму, а непоглощенное – выводится вместе с экскрементами. Хищные насекомые, в свою очередь, подвергаются наибольшему токсическому воздействию элемента, поскольку они потребляют не только селеноорганические соединения, но и содержащийся в кишечнике растительных насекомых селенат. Однако во время метаморфоза (или линьки) концентрация селена в организме хищного насекомого снижается, что ведет к снижению токсического эффекта.

Отсутствие биомагнификации селена в пищевой цепи было показано и в другом экспериментальном исследовании [324], причем даже в этом случае селен может оказывать пагубное воздействие на жизненные показатели хищного насекомого. Напротив, результаты работы [344] свидетельствуют о возможном увеличении содержания селена с ростом трофического уровня насекомого. Так, богомолы в естественных условиях луговых местообитаний, сформировавшихся на месте осушенного водохранилища Кестерсон, аккумулировали значительно более высокие концентрации селена, чем их основная пища – кузнечики.

Особо следует отметить взаимоотношения насекомых с растениями-гипераккумуляторами. Хорошо известно, что некоторые растения (*Astragalus*, *Brassica* и др.) способны к гипераккумуляции селена (до 1000–5000 мг/кг) [177]. И хотя многие исследования подтверждают гипотезу о том, что данное явление служит способом защиты растений от поедания их фитофагами [175, 177], некоторые виды насекомых в процессе эволюции адаптировались к токсическим концентрациям селена в этих растениях и, используя специфические физиологические механизмы детоксикации, поедают различные их части без особого вреда для своей жизнедеятельности [102, 176].

В пресноводных экосистемах имаго и личинки амфибиотических насекомых составляют важный компонент пищевого рациона многих видов рыб и птиц. Исследования лентических и лотических гидроэкосистем показали, что содержание селена у насекомых водоёмов в 7 раз выше, чем у насекомых, населяющих водотоки [201]. Вместе с тем, если учитывать относительно высокие значения коэффициентов биологического поглощения, характерные для

насекомых-гидробионтов [103], водные личинки насекомых, составляющие значительный компонент бентоса, могут являться важным переносчиком микроэлементов (в том числе и селена) из донных отложений в толщу воды и в наземные пищевые цепи [88, 102].

В работе [139] показано, что подёнки *Centroptilum triangulifer*, питающиеся организмами обрастаний, способны к биомагнификации селена. Личинки Chironomidae, составляющие существенный компонент бентофауны водоёмов с замедленным водообменом и являющиеся важным звеном в детритных пищевых цепях, используют в пищу преимущественно микробную биомассу детрита и способны аккумулировать значительные концентрации селена [97]. При этом у хирономид наблюдается пространственная изменчивость в накоплении селена, что, вероятно, отражает различия в концентрации и биодоступности элемента в донных отложениях [253]. Существенно более высокие концентрации микроэлемента были отмечены у насекомых, населяющих загрязнённые водно-болотные экосистемы водохранилища Кестерсона по сравнению с контрольным участком (Калифорния, США), причём концентрации отличались на один – два порядка. Большинство водных насекомых содержали более высокие концентрации селена, чем его содержится в воде, донных отложениях и водорослях. В целом, концентрации элемента у хищных насекомых значительно выше, чем у нехищных [253].

1.4.3. Минеральный состав продуктов пчеловодства

Пчёлы являются самыми эффективными и единственными надёжными опылителями растений, т. к. они последовательно посещают цветки для сбора нектара и пыльцы и не разрушают сам цветок в процессе опыления. Следовательно, пчелы обеспечивают значительные преимущества для поддержания биоразнообразия и продуктивности естественных и сельскохозяйственных экосистем [149].

В процессе сбора нектара и пыльцы медоносные пчёлы облетают территорию в радиусе до 6–7 км от улья, охватывая площадь более 100 км² [224, 328]. Во время этих полётов пчёлы случайным образом отбирают нектар, пыльцу, медвяную росу, смолу, воду и др., а также контактируют с абиотическими компонентами среды (воздухом, водой, почвой), аккумулируя широкий спектр химических элементов и поллютантов. В результате и сами пчёлы, и производимые ими продукты (например, мёд, перга, прополис, воск, маточное молочко и др.) являются удобными интегральными мониторами состояния окружающей среды и содержания в ней различных веществ (в т. ч. макро- и микроэлементов).

Теснейшая взаимосвязь содержания элементов в организме пчел и окружающей среде была доказана ещё в 30-х годах XX в. [131]. Продукты пчеловодства являются компонентами пищевой цепи медоносных пчёл, и в их составе отражаются биогеохимические особенности территории медосбора, при этом важно заметить, что фактически пчёлы отбирают пробы биодоступных форм элементов. Комплексное изучение минерального состава мёда, прополиса, перги и организма самих пчёл в связи с другими компонентами ландшафта может дать более глубокое представление о процессах миграции химических элементов в ландшафтах [28].

Минеральный состав продуктов пчеловодства определяется целым рядом факторов, первостепенное значение среди которых имеют геоботанические, биогеохимические и природно-климатические факторы среды. Антропогенный фактор может существенно влиять на содержание микроэлементов в продуктах пчеловодства и, как правило, определяет повышенное содержание в них токсичных элементов. Источники загрязнения продуктов пчеловодства могут быть связаны с окружающей средой или с самой апикультурой [119].

Содержание селена в организме пчел зависит от концентрации элемента в растительном нектаре и пыльце и по данным исследователей может варьировать от 1150–1530 мкг/кг [320] до 770–4370 [321] и 1840–5980 мкг/кг [278]. У шмелей оно может достигать концентрации 270000 мкг/кг, которая является токсичной

для других насекомых. Причина такого явления кроется в нетоксичности преобладающей химической формы селена у шмелей – метилселеноцистеина [272]. Стоит заметить, что экспериментально показано отсутствие чувствительности пчел к растениям с высоким или низким содержанием селена. Это явление имеет существенное экологическое значение, особенно в случае превышенного поступления элемента в пищевую цепь. Более того, пчёлы не способны отличить более токсичный селенат, который вызывает их гибель при более низком содержании в пище, чем органические соединения селена (селенометионин) [202, 203]. Таким образом, результаты исследований доказывают, что биоаккумуляция селена насекомыми-опылителями из нектара и пыльцы является важным этапом трофической миграции селена.

Собранные вещества растительного происхождения подвергаются обработке слюной, желудочным соком и секретами желёз пчёл и превращаются в сырьё для разнообразных продуктов пчеловодства: мёда, перги, маточного молочка, прополиса и др. Эти продукты могут содержать небольшие количества других продуктов пчеловодства и поэтому их состав включает сотни различных веществ [245].

Мёд представляет собой пересыщенный раствор сахаров (преимущественно глюкозы и фруктозы). В его состав также входят разнообразные аминокислоты и другие органические кислоты, протеины, ферменты, полифенолы, ароматические компоненты, витамины, макро- и микроэлементы, пигменты, воски и частицы пыльцы [338]. Общее содержание минеральных элементов в мёде сравнительно невелико и составляет в среднем 0,11–0,72%, но может превышать 1% в падевом мёде, при этом наибольшими концентрациями характеризуются калий и натрий [298]. При увеличении содержания микроэлементов в мёде наблюдается повышение его антиоксидантной активности [170], что связано с активацией ионами металлов многих ферментов мёда [87]. Количественное содержание различных макро- и микроэлементов в мёде сильно варьирует в зависимости от их содержания в почвах и различных видах цветковых растений [104]. Согласно обзору [298], содержание селена в мёде исследовалось редко, известны лишь

данные для нескольких регионов мира. Так, в образцах из Ирана содержание этого микроэлемента составило 60–260 мкг/кг [96], из Турции – 38–113 мкг/кг [318], Венгрии – 2,66–36,4 мкг/кг [143].

Прополис образуется из собранных и переработанных пчелами смолистых и липофильных веществ, камедей, выделяемых из почек и ран растений. Состав его достаточно сложен и разнообразен, благодаря чему этот продукт является богатым источником природных антиоксидантов [290]. В общий химический состав прополиса входит 50% смол, 30% воска, 10% эфирных масел, 5% пыльцы и 5% других веществ [111, 185]. О минеральном составе прополиса известно немного. Содержание микроэлементов в нем сильно зависит от геохимических особенностей территории [129, 187] и служит индикатором загрязнения окружающей среды [174]. Концентрации элементов могут существенно влиять на биологическую активность прополиса: например, такие металлы как железо, хром, никель, медь, свинец снижают активность целой группы антиоксидантов в составе прополиса – флавоноидов, которые образуют с ними прочные комплексы [196]. Е.К. Еськов [23] отмечает, что прополис, отличающийся высоким содержанием тяжелых металлов, меньше аккумулирует йод и селен.

Согласно имеющимся литературным данным, содержание селена в прополисе варьирует в пределах от <112 мкг/кг в Испании [122] до 2700–5400 мкг/кг в Сербии [314], и это учитывая селенодефицитность большинства районов Сербии [235].

Перга является продуктом переработки пыльцы, происходящей под действием ферментов слюны и желудочного сока пчёл, и служит основным источником легкоусвояемых протеинов, аминокислот, жиров, микроэлементов и витаминов для пчелиной семьи [245]. В результате, химический состав перги может существенно отличаться от состава пыльцы. Показано, что происходит увеличение (иногда значительное) концентрации большинства веществ в перге по сравнению с пыльцой. Так, например, увеличивается как общая зольность, так и содержание отдельных элементов (Ca, Mg, K, P и др.); общее содержание цинка и марганца, напротив, может снижаться. Такие различия объясняются добавлением

в состав перги меда, а также активностью микроорганизмов в процессе созревания перги [101].

Минеральный состав перги исследовался крайне редко, а имеющиеся данные относятся в лучшем случае к некоторым металлам и макроэлементам: содержание селена в перге вовсе не изучено. Чаще рассматривается минеральный состав пыльцы (пыльцевой обножки), которую собирают пчелы [101, 128, 144, 162, 174, 193, 216, 279, 308].

В целом, как показал анализ литературных источников, использование пчел и производимых ими продуктов для изучения миграции химических элементов в пищевой цепи является вполне обоснованным. Однако в отношении миграции селена в пищевой цепи медоносных пчел известно немного, а в основных продуктах пчеловодства содержание элемента изучено недостаточно.

ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНО-ТЕРРИТОРИАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

Природный статус микроэлементов в экосистемах и ландшафтах во многом определяется спецификой рельефа территории, химического состава почвообразующих пород, почвенно-климатических особенностей, произрастающей растительности и т.д. Информация об этом позволяет понять причины разного запаса микроэлементов в почвах, неодинаковой их мобильности и доступности растениям [25]. Поэтому в данной главе рассматриваются природно-территориальные особенности и характерные эколого-геохимические условия для миграции селена в ландшафтах и экосистемах долины Среднего и Нижнего Днестра, а также дается обобщенная оценка степени изученности биогеохимии этого элемента в исследуемом регионе.

2.1. Природно-территориальные особенности долины Среднего и Нижнего Днестра

В долине Днестра однозначно выделяются две природные области (зоны): лесостепная на севере и степная на юге. Граница между этими областями проходит по реке Ягорлык.

Северный лесостепной район занимает юго-западную окраину Вольно-Подольской возвышенности. В геолого-геоморфологическом строении преобладают плиоценовые террасы с мощным покровом лессовидных суглинков, переходящие в плоско-волнистые водораздельные пространства, сложенные средне- и верхнесарматскими песками и супесями, перекрытые маломощными лессовидными суглинками. Ближе к долине Днестра распространены четвертичные террасы с мощным лессовым покровом. Значительные площади

заняты эродированными и сильноэродированными склонами, сложенные плотными осадочными породами. Большая часть территории представляет собой террасовую равнину с преобладающими высотами 100-200 м, и лишь на востоке появляются отроги Волыно-Подольской возвышенности с абсолютными высотами до 220–275 м [77].

Климат умеренно-континентальный, среднегодовая температура воздуха 8,6 °С, сумма суточных температур выше 10° достигает 3000°, продолжительность безморозного периода 172–184 дня. За год выпадает 456–511 мм осадков, коэффициент увлажнения 0,55–0,68 [77].

В почвенном районировании данная территория принадлежит к Украинской лесостепной почвенной провинции, которая заходит сюда своим западным флангом, к району типичных, обыкновенных и карбонатных черноземов окраины Волыно-Подольской возвышенности. Небольшие площади на водоразделах и террасах занимают черноземы оподзоленные и выщелоченные, а также темно-серые и серые лесные почвы. На каменистых склонах встречаются перегнойно-карбонатные и каменистые почвы [55, 77].

Южный степной район занимает в основном левобережную часть Нижнеднестровской равнины. Более половины всей территории занято четвертичными террасами с мощными лессовым покровом. На северо-востоке террасы переходят в коренной склон долины Днестра, перекрытый в нижней части делювиальным плащом и сложенный верхнесарматскими песками и глинами. На долю пойм приходится более 20% территории, причем преобладают центральные и прирусловые поймы суглинистые и супесчаные с близким залеганием грунтовых вод. Абсолютные высоты в северо-восточной части достигают 150–200 м, а в юго-восточной – редко превышают 80 м. Поверхность территории слабо расчленена небольшими сухими балками с пологими неэродированными склонами [77].

Климат умеренно-континентальный, теплый и засушливый. Среднегодовая температура воздуха 9,6 °С, сумма активных (выше 10°) температур 3270°,

продолжительность активной вегетации – около 200 дней. Среднегодовая сумма осадков составляет 420–430 мм, коэффициент увлажнения 0,50 [77].

Особенности почвенного покрова позволили выделить рассматриваемую территорию в район обыкновенных, карбонатных и южных черноземов Южноприднестровской степной равнины с микрорайоном Незавертайловка – пойменных луговых почв, принадлежащих к Украинской степной почвенной провинции [55].

В целом, на исследуемой территории доминирующими являются черноземные почвы, занимающие почти 77% исследуемого района, и среди них выделяются карбонатные (43,8%), обыкновенные (24,5%) и типичные (4,5%) черноземы. Далее следуют аллювиальные почвы (8%) с преобладанием аллювиальных луговых (3,8%) и аллювиальных луговых слоистых (3,3%) подтипов [73].

Гранулометрический состав в целом благоприятный как в экологическом, так и в агрономическом отношении. Более половины площади почвенного покрова характеризуются тяжелосуглинистым составом (66%). Близкие по физическим свойствам легкоглинистые почвы выделяются в северных районах и составляют 4,4%. Среднесуглинистые почвы занимают второе место по распространенности (22%) и встречаются как в северной, так и в южной части региона, а также на террасах вдоль Днестра и малых рек [55, 73].

В геоботаническом районировании территория левобережья долины Среднего и Нижнего Днестра входит в состав трех округов [3]: 1) округ Молдавской лесостепи (подокруг Сорочской лесостепи), где зональными типами растительности являются широколиственные леса и луговые степи; 2) округ гырнецовой лесостепи с участием куртинного редколесья из низкорослого порослевого дуба пушистого *Quercus pubescens* и отчасти *Quercus robur*; 3) округ Буджакских настоящих разнотравно-типчаково-ковыльных степей, в который как азональный элемент входит долина Днестра с широколиственными пойменными лесами, фрагментами луговой и водно-болотной растительности.

Однако по оценкам геоэкологов, экосистемы этой территории характеризуются сильной и очень сильной степенью антропогенной преобразованности [30], а экологические проблемы здесь выражены наиболее резко [27]. О былом их облике теперь с трудом удаётся судить по отдельным сохранившимся участкам.

Несомненно, трансформация естественных экосистем вносит радикальные изменения в биологический круговорот веществ, интенсивность и направленность природных процессов и явлений. В таких условиях существенно изменяется гидрологический режим, характер накопления и разложения биомассы, ход почвообразовательных процессов и др. [84]. Поэтому в целях обоснованного выбора полигонов для настоящего исследования мы провели реконструкцию коренных типов экосистем, основываясь на походе, изложенном в работе [31], где в качестве индикатора ранее существовавшей экосистемы и характерного для нее фитоценоза предлагается использовать тип почвы.

На основе анализа границ почвенных ареалов, а также некоторых особенностей мезорельефа территории исследуемого района нами была предпринята попытка картографического изображения естественных экосистем до их антропогенных преобразований (рис. 1). Несмотря на гипотетичность данной карты, она всё же отображает современные представления о существующих взаимосвязях между элементами ландшафта в конкретных природно-климатических условиях [84].

Очевидно, что основной зональный тип экосистем – бедноразнотравные типчаково-ковыльные степи, некогда занимавшие обширные территории террас, а также азональные экосистемы – пойменные луга и леса – к настоящему времени на большей части территории полностью уничтожены.

Высокопродуктивные травяные заливные луга, иногда сменяемые пойменными лесами и осоково-тростниковыми болотами были характерны не только для междуречья Днестр – Турунчук, но и занимали значительные территории поймы ниже Бендер. Однако в связи с превращением части русла

Днестра в старицу и активными антропогенными изменениями большая часть плавней была осушена и введена в сельскохозяйственное использование.

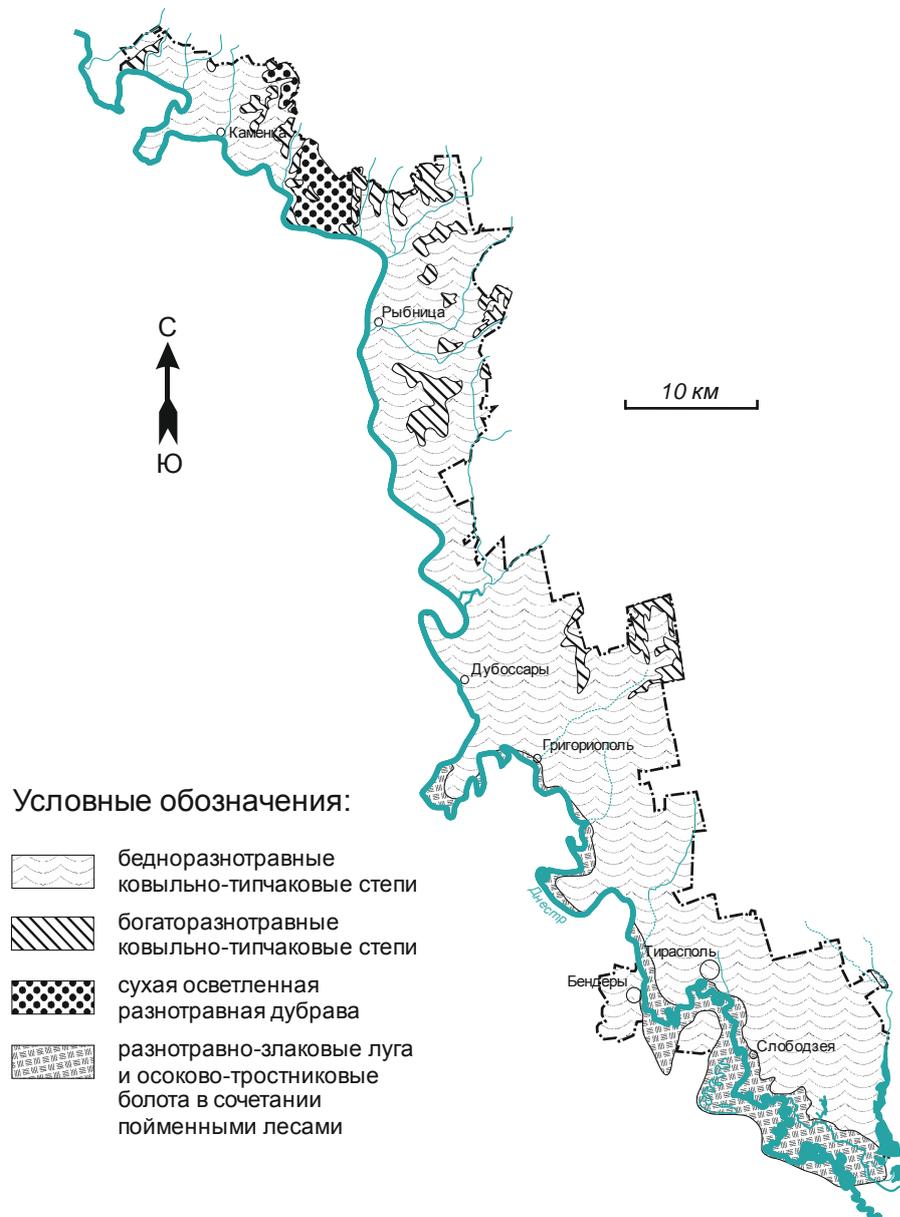


Рисунок 1 – Экосистемы долины Среднего и Нижнего Днестра. Реконструкция в доагрикультурный период

Небольшие участки плавневых экосистем, местами восстановившиеся из заброшенных агроценозов, сегодня встречаются лишь на крайнем юго-западе территории. Пойменные леса сохранились лишь небольшими разрозненными урочищами, древесный состав которых существенно изменён. Коренной тип леса (влажная берестовая дубрава) не сохранился, существующие древостои часто

заменены вторичными породами или одновидовыми посадками интродуцентов [77].

Осушение пойменных почв изменило ход и направление почвообразовательного процесса [5]. Пойменные луговые почвы на аллювиально-делювиальных и аллювиальных отложениях под сельскохозяйственными угодьями, располагающимися на местах осушенных пойменных лугов и лесов, лучше обеспечены водорастворимыми формами многих микроэлементов [82]. Для чернозёмов обыкновенных и карбонатных на покровных лёссовидных суглинках не типичны аномалии валовых форм большинства микроэлементов [64], поэтому почвы агроэкосистем, расположенных на местах ковыльно-типчачовых степей, характеризуются оптимальным содержанием большинства микроэлементов, однако валовое их содержание несколько ниже, чем в пойме.

Краткое ознакомление с природными условиями исследуемого региона показало большое разнообразие факторов, влияющих на валовое содержание химических элементов, их формы и подвижность в почвообразующих породах, а через них – в почвах и поверхностных водах. Дифференцированность условий миграции элементов в ландшафтах и экосистемах будет усиливаться в лесостепной и степной зоне, отличных по почвенно-климатическим и ландшафтно-геохимическим условиям.

2.2. Обзор состояния изученности биогеохимии селена и особенности эколого-геохимических условий района исследования

Природные условия выступают в качестве внешних факторов миграции химических элементов, т. е. формируют ту или иную обстановку, в которой мигрируют атомы [63]. Содержание селена в компонентах биогеохимической пищевой цепи долины Днестра позволяет оценить таблица 1, составленная на основе обобщения имеющихся в литературе данных.

Значительную роль в создании определенных эколого-геохимических условий играют геологические особенности региона. Состав коренных пород во

многим определяет геохимические особенности почв. От геологического строения, в свою очередь, зависят геоморфологические особенности региона, которые в значительной мере детерминируют в какой именно форме (минеральная, истинные или коллоидные растворы) на конкретном участке происходит преобладающая миграция химических элементов [1, 2, 62].

Таблица 1 – Содержание селена в биогеохимической пищевой цепи долины Днестра

Звено биогеохимической пищевой цепи	Лесостепь	Степь
Почвообразующие породы (мкг/кг) [244]		10–3300
элювий третичных песков [26]		50–80
известняки [26]		30–100
коренные третичные глины [26]		400–600
четвертичные лессы [121]		56
среднесарматские глины [121]		1622–1733
Воды (мкг/л) [40]		
поверхностные		<1,0–8,8
р. Днестр		<1,0
подземные		<1,0–7,1
Почвы (мкг/кг) [40]	347	222
чернозем карбонатный	407	185
чернозем обыкновенный	315	235
чернозем южный	–	183
чернозем типичный	320	–
чернозем выщелоченный	275	–
темно-серая лесная	230	–
аллювиальная луговая	705	320
Грибы (мкг/кг) [215]	147–5403	396–24921
Растения (мкг/кг) [40]	111	112
подсолнечник	122	125
кукуруза	89	117
пшеница	108	106
ячмень	132	106
овес	–	107
сорго	–	147
клевер	–	111
люцерна	166	110
Человек (сыворотка крови) (мкг/кг) [40]		146 (76–254)

Как было показано ранее, практически вся исследуемая территория сложена породами осадочного происхождения. Чем глубже эти породы затрагиваются выветриванием, тем сильнее рассеянные элементы вовлекаются в процессы миграции, сорбции, изоморфного замещения. В результате наблюдается резкая дифференциация по гранулометрическому составу и возникает упорядоченный

тип распределения [83]. В целом, содержание элемента в почвообразующих породах исследуемого региона оказывается выше, иногда значительно, кларка селена в литосфере – 50 мкг/кг [10].

Осадочные образования среднего сармата богаты рассеянными селенсодержащими сульфидами, которые являются основным источником селена в подземных водах выщелачивания [7]. В связи с наличием существенного источника микроэлемента в породах и высокой его концентрацией в подземных водах ($0, n - n \cdot 10$ мкг/л), в 80-е гг. прошлого столетия была выделена Молдавская гидрогеохимическая провинция с повышенным содержанием селена в грунтовых и напорных водах [51, 52].

Почвы приобретают характерное для них содержание и профильное распределение микроэлементов в результате преобразования исходных пород почвообразовательным процессом [25]. И.А. Крупеников в своей монографии прямо указывает, что «в почвах, в том числе и черноземах Молдовы, подавляющее большинство микроэлементов находятся ни в недостатке, ни в избытке. Такова уж специфика наших почвообразующих пород, сложившаяся в процессе их формирования, это унаследовали и почвы» [56, с. 89]. Важнейшими свойствами, определяющими геохимические особенности черноземов, слагающих основу почвенного покрова долины Днестра, являются невысокое содержание гумуса (до 3,5% в черноземах обыкновенных и карбонатных и до 4,6% – в черноземах типичных) при большой мощности гумусированной толщи, оглинивание верхней части профиля, иллювиальный характер распределения карбонатов и выщелоченность почв от легкорастворимых соединений [2, 11, 83].

К настоящему времени благодаря системным исследованиям, проводимым в долине Днестра с 2004 года [40], накоплены достаточно подробные данные о содержании валовых форм селена в основных типах почв региона. Показано, что уровень обеспеченности селеном для всех типов почв в южном степном районе, хотя в среднем и соответствует условной области оптимума, но гораздо ниже, чем в лесостепном. Замечено также, что на некоторых участках территории с карбонатными и южными черноземами наблюдались концентрации

микроэлемента, относящиеся к областям маргинальной недостаточности и даже селенодефицита [40]. В среднем, в генетическом ряду черноземов наблюдается увеличение содержания валового селена в верхнем слое почвы при переходе от чернозема оподзоленного к выщелоченному и типичному, а затем его уменьшение в близких по генезису обыкновенных, карбонатных и южных черноземах [42].

Согласно геохимической классификации Перельмана селен, вместе с ванадием и молибденом, относится к водным мигрантам, подвижным и слабоподвижным в окислительной обстановке и инертным в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках. Селен осаждается на кислом сероводородном и глеевом барьерах [63]. На исследуемой территории в долине Днестра преобладают карбонатные ландшафты, характерные для степей с дефицитным атмосферным увлажнением. Только в лесостепной зоне небольшую территорию, соотносящуюся с лесными экосистемами, характеризуют как ландшафты, переходные от кислого к кальциевому классу, сформированные при сбалансированном и слабо дефицитном атмосферном увлажнении [4]. В условиях аридного климата степей происходит энергичная минерализация органических остатков, в результате чего содержание восстановителей в почвах и водах низкое и преобладает нейтральная и слабощелочная среда. В автономных ландшафтах среда окислительная. В таких условиях энергично мигрируют анионогенные элементы [63]. Учитывая все вышесказанное, следует предположить, что в почвах региона условия для миграции селена благоприятные, особенно в южном степном районе.

Если во влажном климате подвижный селен (преимущественно в форме селенитов) адсорбируется гидроксидами железа и марганца и может легко восстанавливаться до элементарного селена, чем обусловлена его слабая подвижность, то в степях в щелочной окислительной обстановке происходит активная мобилизация элемента путем окисления его до формы селенатов [64].

Находясь в любой из почвенных фаз в различных формах, один и тот же химический элемент обладает разными миграционными способностями и

особенностями концентрирования на разных геохимических барьерах [2]. Для черноземов характерны два основных геохимических барьера: 1) биогеохимический барьер в верхней гумусовой части горизонта; 2) щелочной и термодинамический в нижней части гумусового горизонта и верхней части карбонатного, где накапливается CaCO_3 [63]. Глазовская М.А. [13] выделяет несколько хемосорбционных геохимических барьеров-концентраторов селена: торфянистые, грубогумусные и гумусовые горизонты почв, а также горизонты ожелезнения, оглеения, скопления карбонатов, соленакопления. Таким образом, в почвенно-геохимических условиях долина Днестра для иммобилизации селена наибольшее значение будут иметь гумусовый и щелочной барьеры соответственно в гумусовом и иллювиальном горизонтах почв.

Селен – элемент сильного биологического поглощения [63]. Содержание его в основных сельскохозяйственных культурах, выращиваемых на исследуемой территории, позволяет оценить таблица 1. Растения в лесостепном и степном районах в среднем накапливают практически равные количества селена, причем его концентрация элемента оказывается более чем в два раза меньше его общего содержания в почве. Среднее значение коэффициента биологического поглощения для относительно богатых селеном почв лесостепи при этом меньше ($K_b = 0,365$), и его значение увеличивается до $K_b = 0,536$ для более бедных селеном степных почв.

В условиях сильной антропогенной преобразованности экосистем долины Днестра возникает целый ряд экологических проблем. Сильная распаханность при малых площадях, занятых лесами, и рельеф способствуют активному развитию эрозионных процессов, особенно в северном лесостепном районе. Это обуславливает активизацию процессов механической миграции элементов [2]. Потеря почвой гумуса и тонкодисперсных органоминеральных частиц ведет к уменьшению содержания в почве микроэлементов, особенно в доступной форме [25]. По данным И.А. Крупеникова [55] почвы региона потеряли более 25% гумуса, для черноземов обыкновенных эта цифра может возрасти до 40%.

В.Б. Ильин и А.И. Сысо в своей монографии [25] подчеркивают, что последствия антропогенного воздействия на почвы (усиление водной и ветровой эрозии, отчуждение химических элементов с урожаем, техногенное загрязнение и прочее) может увеличивать варьирование содержания микроэлементов, а следовательно, изменять биогеохимическую обстановку в ландшафтах и экосистемах.

Таким образом, эколого-геохимические особенности долины Среднего и Нижнего Днестра характеризуются благоприятными условиями для миграции селена в компонентах экосистем. Сравнительно высокое содержание элемента в почвообразующих породах определяет оптимальный запас валовых форм селена в почвах региона, а умеренное содержание селена в растительности и высокие значения коэффициента биологического поглощения свидетельствуют о достаточной подвижности элемента в почвенной среде. Однако в литературе отсутствуют прямые данные о содержании подвижных форм селена в почвах долины Днестра, накоплении элемента зоокомпонентами биоценозов, а также закономерностях миграции элемента в пищевой цепи гидроэкосистем. В связи с этим исследование биогеохимии селена в долине Днестра продолжает оставаться актуальным.

ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

3.1. Краткая характеристика ключевых участков отбора проб

Исследованием были охвачены характерные для долины Днестра типы экосистем. Места отбора проб показаны на рисунке 2.

Степные экосистемы. Первичные степные сообщества уничтожены полностью, поскольку черноземные почвы, сформировавшиеся под степной растительностью, в первую очередь осваивались под сельскохозяйственные угодья. В настоящее время на уцелевших участках (Ново-Андрияшевка, Никольское) расположены разнообразные трансформированные варианты и вторичные сообщества. Растительность степей на современном этапе образуют сообщества бородача (*Bothriochloa ischaemum*), типчака (*Festuca valesiaca*) и в меньшей степени ковыли (*Stipa lessingiana*, *S. pennata*, *S. pulcherrima*) [76, 89]. Почвы под участками степной растительности представлены чернозёмами обыкновенными и карбонатными малогумусными супесчаными на супесях и песках. Характер почвообразующей породы обуславливает здесь невысокую обеспеченность большинством микроэлементов [44].

Пойменные экосистемы, ранее занимавшие обширную пойму нижнего участка р. Днестр, в настоящее время сохранились небольшими участками вдоль русла. *Пойменные луга* располагаются либо в пониженных участках поймы, часто затапливаемых паводковыми водами, либо восстанавливаются на местах заброшенных сельскохозяйственных угодий. Травянистая растительность представлена сообществами заболоченных, сырых и влажных луговых и травяных болот с участием тростника (*Phragmites australis*), осок (*Carex acutiformis*, *C. riparia*, *C. otrubae*, *C. melanostachya*), а также лисохвоста (*Alopecurus equalis*), пырея (*Elytrigia repens*) и вейника (*Calamogrostis epigeios*) [65].

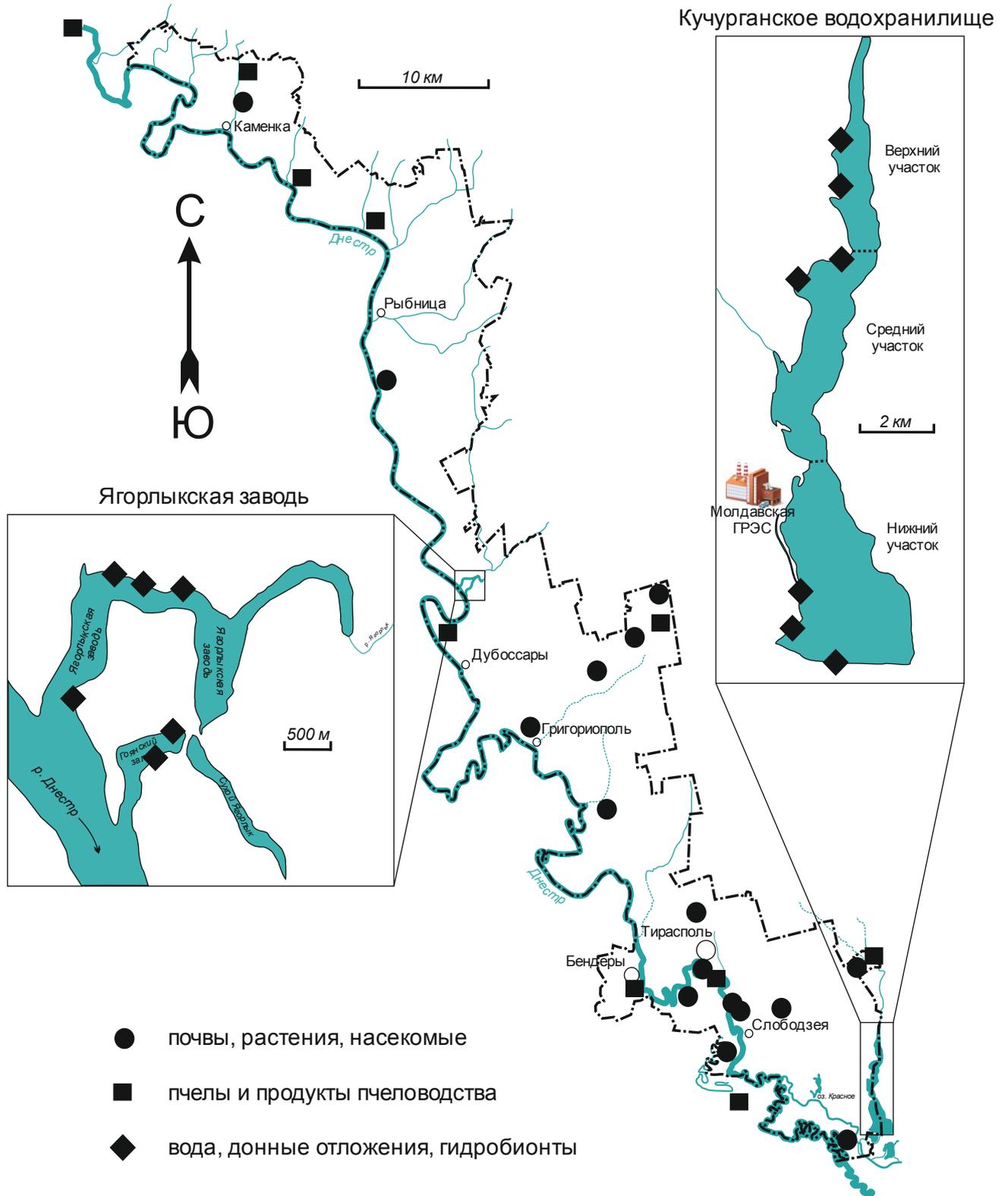


Рисунок 2 – Карта-схема отбора проб в долине Среднего и Нижнего Днестра

Пойменные леса характеризуются изменённым составом древесных пород. С зарегулированием стока Днестра влажные условия произрастания сменились на

свежие и даже сухие. В настоящее время основными лесообразующими породами являются тополь белый (*Populus alba*), ясень обыкновенный (*Fraxinus excelsior*) и в меньшей степени дуб черешчатый (*Quercus robur*). Подлесок местами полностью уничтожен [77]. Почвы под пойменными лугами и лесами представлены пойменными луговыми слоистыми и болотными почвами на аллювиально-делювиальных и аллювиальных отложениях.

Агроэкосистемы занимают большую часть поймы и террас: общая площадь пахотных земель составляет более 70% исследуемой территории [78]. Основными сельскохозяйственными культурами являются озимая пшеница, подсолнечник, кукуруза, овощные культуры. Существенным отличием агроэкосистем от естественных экосистем является то, что ежегодно большая часть биофильных элементов безвозвратно отчуждается с урожаем. Миграционный поток элементов здесь в большей степени направлен на образование живого вещества, и источником химических элементов служит почва [44]. Необходимо учитывать и то, что возделывание сельскохозяйственных культур связано с использованием агрохимикатов, которые оказывают существенное влияние на биогеохимическую обстановку агроэкосистемы в целом.

Кучурганское водохранилище до зарегулирования представляло собой запрудный пойменный водоем лиманного типа, образовавшийся после отступления Днестровского лимана под влиянием аккумуляции взвешенных наносов [94]. Питание его обеспечивалось естественным образом благодаря связи с рукавом Днестра Турунчуком, при этом в половодье лиман сливался с поймой Днестра, залитой водой. После постройки в 1967 году Молдавской ГРЭС лиман превратился в зарегулированный водоём-охладитель. Под тепловым воздействием ГРЭС сильно изменились гидрохимический и гидробиологический режимы [78]. По типу питания водохранилище относится к наливным водоемам с обратным водоснабжением ГРЭС [16].

Водоохранилище вытянуто с севера на юг, его длина составляет около 17 км, ширина в северной части – 1,5 км, в южной – около 3 км. Средняя глубина водоема составляет 3,5 м, а максимальная (в южной части) – 4,2 м. Площадь

водного зеркала – 27,3 км². Акваторию водохранилища можно условно разделить на три участка: верхний, средний и нижний. Питание водоема осуществляется впадающей в него пересыхающей р. Кучурган, а также путем искусственного закачивания воды из Турунчука. Донные отложения на 80% представлены глинистыми илами толщиной до 1 м, а вблизи берегов дно местами покрыто заиленным песком [78]. Минерализация воды в водохранилище возрастает от нижнего к верхнему участку водоема, что связано с впадающими в этот участок водохранилища высокоминерализованными дренажно-стоковыми водами и водами р. Кучурган [86]. В последние десятилетия наблюдается интенсивное зарастание водохранилища высшей водной растительностью [53], снижение тепловой нагрузки в связи с уменьшением производственных мощностей МГРЭС [86], а также понижение доли токсичных выбросов благодаря использованию в качестве основного вида топлива природного газа [69, 70].

Ягорлыкская заводь является искусственно созданным водоемом, расположенным в 380 км от устья Днестра, возникшим в результате строительства на Днестре Дубоссарской ГЭС, образования Дубоссарского водохранилища и затопления приустьевой части и поймы притока Днестра – р. Ягорлык. На акватории Дубоссарского водохранилища это самая большая и расчлененная заводь. Она начинается широким основанием, но затем образует два отрога, которые широким водным кольцом охватывают куполообразную возвышенность с расположенным на ней с. Гояны, превратив ее в искусственный остров. В настоящее время заводь фактически разделена на четыре водоема, основным из которых является собственно Ягорлыкская заводь. Гоянский залив представляет собой непроточный и непосредственно не сообщающийся с заводью водоем, непосредственно связанный только с Дубоссарским водохранилищем. Руслевой пруд Сухой Ягорлык, возникший на месте приустьевой части и поймы притока Ягорлыка – р. Сухой Ягорлык, это большей частью отшнурованный водоем, используемый для частного рыбозаведения. В состав заповедника включена только собственно Ягорлыкская заводь, обе части которой занимают около 2,7 км² водного зеркала [90].

Основным источником питания Ягорлыкской заводи являются атмосферные осадки и грунтовые воды водосборной площади залива и бассейна р. Ягорлык. Лишь во время высоких уровней в Ягорлыкскую заводь вторгаются значительные объемы воды из Дубоссарского водохранилища. Максимальная глубина центральной части залива достигает местами около 9 м, в остальной части – 5 м, а верхнего плеса – 1,5–2,0 м. Дно залива сплошь покрыто слоем иловых отложений, толщиной 0,5 м и более. В последние десятилетия отмечается прогрессирующий характер ухудшения гидрохимического состояния Ягорлыкской заводи, обусловленный увеличением антропогенной нагрузки на водоем и его водосборную площадь [81].

3.2. Материалы исследования, методика отбора проб и пробоподготовки

В основу данного исследования положен материал, который собирали в период с 2012 по 2016 годы. Общий объем собранного материала, а также количество отдельных видов проб позволяет оценить таблица 2. Первичные данные полевых и лабораторных исследований приведены в приложении А.

Отбор проб воды, донных отложений, почв и биоматериала проводился в соответствии с общепринятыми методами [17, 48, 68, 74, 85].

Пробы воды и донных отложений отбирали в соответствии с требованиями ГОСТ 31861–2012 [17] в литоральной зоне водоемов. В пределах каждого водоема отобрано по три точечные пробы воды и донных отложений. Пробы воды объёмом 1 л до проведения лабораторных анализов хранили в полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 2–5 °С. Пробы донных отложений брали с помощью трубчатого дночерпателя на глубину до 10 см, после чего, по аналогии с почвенными пробами, их высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, тщательно растирали в фарфоровой ступке, просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм и хранили до проведения анализов в полиэтиленовых пакетах.

Таблица 2 – Объем собранного материала

Наименование проб	Количество проб
Почва	122
Донные отложения	6
Детрит	6
Вода	6
Растения, в т.ч.	77
сельскохозяйственные	39
медоносы	13
водные и прибрежные	19
Водные беспозвоночные	16
Насекомые	111
Рыбы	28
Продукты пчеловодства, в т.ч.	46
мед	16
перга	7
прополис	18
Все пробы	418

Пробы почвы отбирали в зависимости от задачи исследования как из прикопки (на глубину до 30 см), так и почвенным буром через каждые 30 см (на глубину до 100 см) в пределах одной почвенной разности на разных элементах мезорельефа (водоразделы, террасы, склоны, поймы). Смешанная проба, отобранная методом прикопки, состояла из 7–10 индивидуальных образцов, взятых равномерно со всей площади участка. Все пробы тщательно перемешивали, высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранили в полиэтиленовых пакетах. Перед отправкой в лабораторию для проведения анализов все пробы тщательно растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито диаметром отверстий 1 мм.

Пробы биоматериала. Пробы растений отбирали в местах сбора почвенных образцов. Для этого на участке равномерно выделялись три – пять площадок размером 0,25–1,00 м², с которых скашивали все растения. Из этих растений выбирали либо сельскохозяйственные культуры (пшеница, кукуруза, подсолнечник), либо виды, регламентированные задачей исследования (пырей, растения-медоносы). После этого составляли объединенную пробу путем измельчения, а для пшеницы и подсолнечника пробы дифференцировали на

вегетативную (стебель и листья) и генеративную часть (соцветия). Все пробы растений отобраны исключительно в генеративной фазе развития. Водные и прибрежные растения собирали в литоральной зоне водоемов вручную в пределах одного стационара исследования.

Насекомых (фоновые и доминирующие виды) собирали с помощью бесприманочных почвенных ловушек, кошением энтомологическим и гидробиологическим сачком по растительности, скребком (для бентосных форм), а также ручным способом. Умерщвляли их в морозильной камере. Аналогичным образом проводили отбор проб водных беспозвоночных. Количество особей в пробах варьировало от 3 до 150 экземпляров в зависимости от размера тела, при этом у моллюсков тело отделяли от раковины и раковину исключали из образца. Пробы планктона отобраны с помощью конической планктонной сети Апштейна из мельничного газа №64. Рыб отлавливали сачком в литоральной зоне, с помощью поплавочной удочки с берега, либо использовали особей, пойманных при проведении плановых контрольных отловов (Кучурганское вдхр.). В зависимости от размера рыб пробы составляли из целого организма нескольких особей (мелкие особи), либо только из мышечной ткани одной особи (крупные особи).

Сбор проб продуктов пчеловодства проводился с частных пасек, причем с одних получены весь комплекс образцов (пчелы, перга, прополис, цветочный (полифлорный) мед, пыльца), с других – только отдельные виды продуктов. С целью сравнения региональных концентраций элементов были использованы образцы продуктов пчеловодства, отобранные в других регионах Евразии: России (Московская область, Воскресенский район, пос. Лопатино; Ивановская область, Шуйский район; Курская область, Щигровский район; Воронежская область, Республика Башкортостан, Республика Адыгея, Алтайский край) и Монголии (Хэнтийский аймак, Биндэр сомон; Дарханский аймак, Дархан сомон; Восточный аймак). Все образцы биоматериала (за исключением меда и прополиса) высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и размалывали. Хранили готовые пробы в полиэтиленовых пакетах.

3.3. Методы определения элементного состава

Определение содержания селена в пробах воды проводили в лаборатории Института геологии и сейсмологии АН Молдовы (г. Кишинев) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Aanalyst800 (Perkin Elmer, USA) с проточно-инжекционной системой FLAS-400 для получения гидрида селена в присутствии боргидрида натрия и переноса его током аргона в нагреваемую до 900°C кварцевую трубку (атомизатор). Предел обнаружения данным методом составил 0,1 мкг/л [8].

Тщательно подготовленные пробы почв (валовые формы), донных отложений, детрита, растений, животных, а также продуктов пчеловодства (для определения селена) подвергали «мокрому» озолению смесью хлорной и азотной кислот при температурной программе: 120°C – 1 час, 150°C – 1 час и 180°C – 1 час [99]. Подвижные формы селена в почвенных образцах определяли в вытяжке, полученной путем процедуры экстракции горячей дистиллированной водой [200]. Кислотное расщепление проб меда, перги, прополиса и пчел (для многоэлементного анализа) проводили нагреванием с HNO₃ в микроволновой системе Berghof SW-4 DAP-40 (Berghof Products + Instruments GmbH 72800 Eningen, Germany) в соответствии со стандартными методиками [80].

Содержание селена определяли флуориметрическим методом [99] в Лабораторно-аналитическом центре ФГБНУ «Федеральный научный центр овощеводства» (г. Москва). Гомогенизированные образцы при нагревании выдерживали в смеси азотной и хлорной кислот. Восстановление Se⁺⁶ в Se⁺⁴ проводили обработкой 6 н. раствором соляной кислоты, после чего осуществляли комплексообразование Se⁺⁴ с 2,3-диаминонафталином. Расчет концентрации селена проводили путем регистрации значения флуоресценции пиазоселенола в гексане при эмиссии 519 нм и возбуждении 376 нм. За концентрацию селена в образце принимали среднее значение трех элемент-определений. Точность результатов в каждом элемент-определении проверяли с использованием

эталонного стандарта – лиофилизованной мышечной ткани с регламентированным содержанием селена 364 мкг/кг (Agricultural Research Center of Finland).

Элементный состав продуктов пчеловодства (Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Hg, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, I, Sn, Sr, V, Zn, Si, P, Fe) определяли с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре Nexion 300D (Perkin Elmer Inc., Shelton, CT 06484, USA), оборудованного 7-портовым клапаном и автосемплером ESI SC DX4 (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE 68122, USA), в лаборатории Центра Биотической медицины (г. Москва). С целью устранения нестабильности в процессе измерений в качестве внутреннего стандарта был использован родий ^{103}Rh . Количественное определение проводили с использованием внешних стандартов (Merck IV, многоэлементный стандартный раствор), йодид калия для калибровки йода и стандартный раствор фирмы Perkin-Elmer для калибровки P, Si и V. Все стандартные кривые были получены при пяти различных концентрациях.

3.4. Методы статистического анализа данных

Статистическую обработку полученного в результате химических анализов массива эмпирических данных проводили на персональном компьютере с использованием пакетов прикладных программ. Первичную сортировку данных, простейшие статистические расчеты и формирование баз данных проводили в табличном процессоре MS Office Excel 2007, а для проведения многомерных статистических анализов и более сложных расчетов использовали стандартные модули, интегрированные в систему STATISTICA 10 (StatSoft Inc., 2011).

Для каждой выборки рассчитывались основные статистики: среднее значение \bar{X} , стандартное (среднеквадратическое) отклонение S , размах варьирования R (*min-max*), медиана M , коэффициент вариации V (%). Затем, в зависимости от объема, определяли принадлежность выборки нормально

распределенной генеральной совокупности различными методами (χ^2 -критерий, критерий Романовского).

В связи с тем, что распределение эмпирических значений в некоторых случаях отличалось от нормального, помимо широко используемых параметрических методов применялись также методы непараметрической статистики [19, 24, 57, 58]. Для проверки достоверности различий между двумя независимыми выборками использовались t -критерий Стьюдента и U -критерий Манна–Уитни, между несколькими – непараметрический аналог дисперсионного анализа с применением H -критерия Краскела–Уоллиса. Для выявления взаимозависимости между двумя выборками применялся корреляционно-регрессионный анализ (корреляция Пирсона, r) и ранговая корреляция Спирмена (R). Среди методов многомерного статистического анализа использовался кластерный анализ. Для всех видов статистического анализа был принят уровень значимости $p < 0,05$.

Интенсивность биоаккумуляции селена оценивали с помощью нескольких биогеохимических показателей [64, 148]:

- коэффициента биологического поглощения (K_b):

$$K_b = C_p / C_{вал} ,$$

где C_p – концентрация селена в воздушно-сухой массе растения, $C_{вал}$ – валовая концентрация селена в воздушно-сухой почве;

- коэффициента биогеохимической подвижности (K_n):

$$K_n = C_p / C_{вод} ,$$

где C_p – концентрация селена в воздушно-сухой массе растения, $C_{вод}$ – концентрация водорастворимой фракции селена в воздушно-сухой почве;

- коэффициента биоконцентрации ($K_{бк}$):

$$K_{бк} = C_o / C_в ,$$

где C_o – концентрация селена в воздушно-сухой массе гидробионта, $C_в$ – средняя концентрация селена в воде.

ГЛАВА 4. СЕЛЕН В ЭКОСИСТЕМАХ СРЕДНЕГО И НИЖНЕГО ДНЕСТРА И ЕГО БИОАККУМУЛЯЦИЯ В ПИЩЕВЫХ ЦЕПЯХ

4.1. Миграция и биоаккумуляция селена в наземных экосистемах

Распределение химического элемента в отдельных компонентах экосистем наглядно характеризует участие того или иного компонента в биогенном круговороте. С этой величиной соотносятся потоки элемента через отдельные популяции живых организмов, общий поток элемента через экосистему [54].

В данном разделе представлены результаты исследования миграции селена в основных звеньях биогеохимических пищевых цепей наземных экосистем преимущественно в долине Нижнего Днестра, приводится оценка содержания валовых и подвижных форм элемента в почвах региона, рассмотрены особенности биоаккумуляции селена растениями и насекомыми, являющимися консументами разных трофических уровней, в зависимости от ландшафтно-геохимических условий.

4.1.1. Распределение и подвижность селена в почвах

Первоначальным звеном биогеохимической пищевой цепи является почва, представляющая собой своеобразное динамическое депо химических элементов, находящихся в состоянии подвижного равновесия [20]. Именно почва в своем микроэлементном составе несет отражение структурно-функциональных связей в ландшафтах [60]. Поэтому уровень содержания селена в компонентах разных типов экосистем во многом будет зависеть от количества доступных для усвоения растениями форм элемента в почвах.

Результаты системного изучения биогеохимии селена в долине Днестра [40] показали, что содержание валовых форм элемента в почвах лесостепной зоны

(347±85 мкг/кг) соответствует условной области оптимума, а в южной степной зоне их концентрации ниже (222±65 мкг/кг), хотя в среднем также соответствуют условной области оптимума.

Достаточно высокий уровень валового селена в почвах, а также преобладающая слабощелочная реакция почвенных растворов, непромывной режим средне- и малогумусных черноземных почв, их хорошая структурированность и преобладающие окислительные условия [55, 63] служат благоприятными факторами для образования подвижных и фитодоступных форм селена.

В таблице 3 приведены статистические данные, которые позволяют оценить содержание валовых форм селена в почвах долины Нижнего Днестра, соответствующей южной степной зоне.

Таблица 3 – Содержание валовых форм селена (мкг/кг) в различных типах почв

Тип почвы	Глубина взятия образца, см	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>R</i> (min–max)	<i>M</i>	<i>V</i> , %
Аллювиальная луговая	0–30	13	357±89 ^a	116–472	357	25
	30–60	5	279±99	106–349	313	35
	60–100	5	222±94	83–318	262	42
Чернозем карбонатный	0–30	14	317±161	84–654	291	51
	30–60	14	209±69	83–342	209	33
	60–100	14	156±45	84–254	143	29
Чернозем обыкновенный	0–30	11	334±119	164–622	330	36
	30–60	3	304±181	116–477	320	59
	60–100	3	298±116	168–393	332	39
Чернозем типичный	0–30	4	229±73 ^b	144–320	225	32
	30–60	4	189±54	158–270	164	29
	60–100	4	139±26	115–174	134	18
Все типы	0–30	42	326±125^A	84–654	323	38
	30–60	26	230±93^B	83–477	223	40
	60–100	26	183±79^B	83–393	168	43

Примечание – Уровень значимости различий (в столбце): *A*, *B* – $p < 0,01$ и *a*, *b* – $p < 0,05$

Из представленных в этой таблице данных следует, что среднее содержание валовых форм селена в верхнем слое почв (0–30 см) составляет 326±125 мкг/кг при достаточно широком диапазоне варьирования. Наиболее высоким содержанием валового селена отличаются аллювиальные почвы, приуроченные к

пойменным экосистемам и содержащие в среднем 357 ± 89 мкг/кг селена. В следующем по генетическому ряду типе почв – черноземах карбонатных – среднее значение концентрации валового селена снижается до 317 ± 161 мкг/кг при достаточно большой дисперсии и, соответственно, широком диапазоне, совпадающем с общей выборкой. В близких по генезису обыкновенных черноземах валовые концентрации селена в среднем возрастают до 334 ± 119 мкг/кг, при этом сохраняется широкий диапазон значений. Наконец, в типичных черноземах, эволюционно более зрелых степных почвах, верхний почвенный слой содержит в среднем 229 ± 73 мкг/кг валовых форм селена. Таким образом, исходя из средней концентрации элемента, рассматриваемые типы почв можно расположить в следующей последовательности: **аллювиальная луговая > чернозем обыкновенный > чернозем карбонатный > чернозем типичный.**

При сравнении с уже имеющимися данными (табл. 1), наши данные свидетельствуют о наличии в долине Нижнего Днестра почвенных ареалов с более высоким валовым содержанием селена. Это заметно при сравнении данных как по аллювиальным, так и по черноземным почвам, где наблюдаются естественные локальные максимумы содержания валовых форм элемента на исследуемой территории. Такие максимумы зафиксированы в почвах междуречья Днестра и Турунчука (404 ± 134 мкг/кг), в пойме близ с. Кицканы (437 ± 14 мкг/кг) и с. Копанка (472 ± 74 мкг/кг), а также в ареалах обыкновенного чернозема в районе с. Ново-Андрияшевка Слободзейского района и карбонатного чернозема у с. Глинное Григориопольского района, где концентрации элемента достигали 600–654 мкг/кг. Сходные уровни концентраций селена (до 587–650 мкг/кг) в пахотном слое почв были обнаружены ранее локально в близлежащих районах Одесской области Украины [92].

Из анализа таблицы 3 также следует, что с глубиной происходит закономерное снижение содержания валовых форм селена. На рисунке 3 отображены полигоны распределения, построенные на основе общего массива данных по разным почвенным слоям (прил. А, табл. А.3).

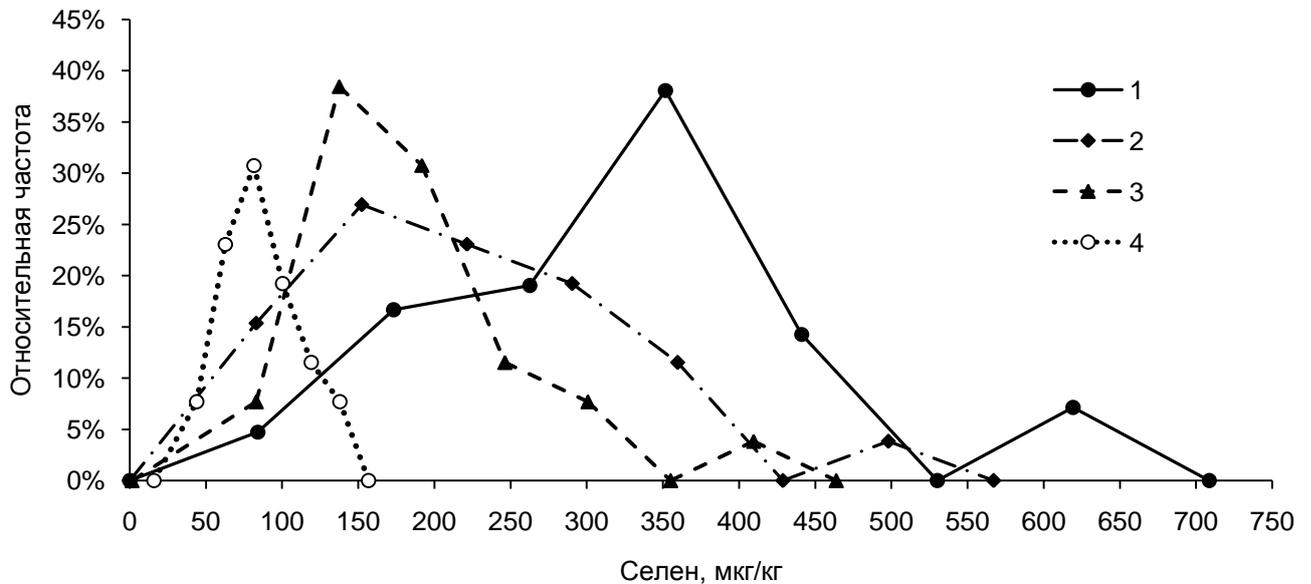


Рисунок 3 – Распределение относительных частот концентраций селена в почвах.
 Валовые формы: 1 – слой 0–30 см; 2 – слой 30–60 см; 3 – слой 60–100 см.
 Подвижные формы: 4 – водорастворимые формы в слое 0–30 см.

Очевидно, что во всех трех случаях распределение относительных частот валовых концентраций селена асимметрично: показатель асимметрии возрастает с глубиной от $\alpha = 0,370$ в слое 0–30 см до $\alpha = 1,008$ в слое 60–100 см (прил. Б, табл. Б.1, Б.4, Б.7). Наибольшее значение моды характерно для верхнего почвенного слоя – 352 мкг/кг. В более глубоких слоях почв модальные значения оказываются близкими и составляют 152 мкг/кг и 137 мкг/кг в слое 30–60 см и 60–100 см соответственно, причем кривая для слоя 30–60 см более сглаженная, чем остальные. Близость средних арифметических и медианных значений концентраций в разных почвенных слоях (табл. 3) косвенно указывает на распределение эмпирических данных, соответствующее нормальному закону. И действительно, расчеты показывают, что гипотезы о нормальности эмпирических рядов распределения не противоречат данным опыта (прил. Б, табл. Б.1–Б.9, рис. Б.1–Б.3).

Статистический анализ вышеизложенных закономерностей с помощью t -критерия Стьюдента показал, что при сравнении выборок для почвенных слоев 0–30 и 30–60 см значение t -критерия составило 3,345 ($df = 66$, $p < 0,01$), а для слоев 0–30 и 60–100 см различия оказались ещё более выраженными ($t = 5,210$, $df = 66$, $p < 0,00001$). Различия между выборками 30–60 и 60–100 см можно считать

статистически значимыми только при $p < 0,06$ ($t = 1,996$, $df = 50$). Иными словами, в почвах исследуемого района селен аккумулируется преимущественно в верхнем слое почв, где, по-видимому, связывается с гумусовыми кислотами и сорбируется на глинистых и илистых частицах [271, 283, 346] и слабо выщелачивается в нижние горизонты.

Указанная выше закономерность отчетливо прослеживается и для отдельных типов почв (рис. 4). Так, в профиле аллювиальных луговых почв, карбонатных и типичных черноземов в среднем наблюдается заметное снижение концентраций валовых форм селена с глубиной. В обыкновенных черноземах содержание валовых форм элемента в почвенном слое 60–100 см не столь резко отличается от такового в верхнем слое и в среднем даже превышает концентрации элемента в том же слое в аллювиальных почвах.

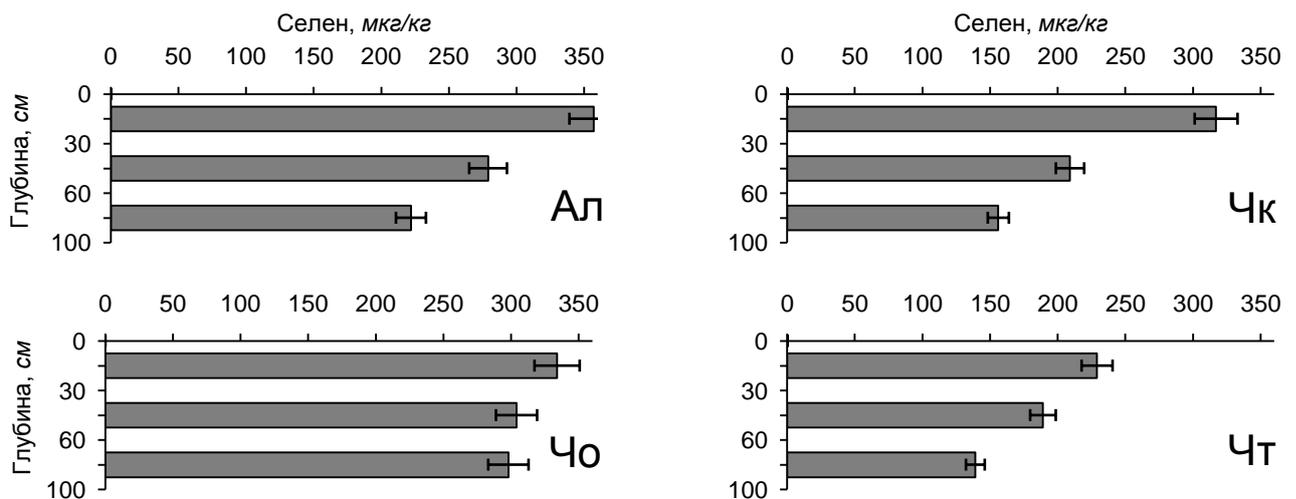


Рисунок 4 – Профильное распределение валовых форм селена в различных типах почв: Ал – аллювиальная луговая; Чк – чернозем карбонатный; Чо – чернозем обыкновенный; Чт – чернозем типичный.

Проверку нулевой гипотезы о равенстве выборочных данных в разных слоях рассматриваемых типов почв ввиду наличия малых выборок проводили с помощью U -критерия Манна–Уитни. В верхнем слое почв содержание валового селена оказывается значимо выше в аллювиальных почвах в сравнении с типичными черноземами ($U = 6$, $p < 0,03$). Менее значимыми оказываются различия между концентрациями в обыкновенных и типичных черноземах ($U = 8$,

$p < 0,08$), а также аллювиальных почвах и карбонатных черноземах ($U = 57$, $p < 0,11$). С глубиной в большинстве случаев не наблюдается статистически значимых различий в содержании валового селена. При $p < 0,08$ можно принять гипотезу о различиях выборочных данных для черноземов карбонатных и аллювиальных почв в слое 30–60 см ($U = 15$), а при $p < 0,06$ – различия в слое 60–100 см карбонатных и обыкновенных черноземах ($U = 5,5$).

Исходя из результатов статистического анализа, можно констатировать, что особенности почвообразовательного процесса в разных типах почв в условиях практически одинакового увлажнения степной зоны долины Днестра оказывают существенное влияние на содержание валового селена. В верхнем слое аллювиальных почв, приуроченных к пойменным экосистемам, содержатся наибольшие запасы валовых форм селена по сравнению с типичными и карбонатными черноземами. Данный факт, вероятно, связан с эрозионно-денудационным смывом со склонов в поймы, а также аллювиально-делювиальными процессами, характеризующими условия почвообразовательного процесса в аллювиальных почвах [5, 15].

В генетически близких карбонатных и обыкновенных черноземах в поверхностном слое содержатся сходные концентрации валового селена, однако профильное их распределение заметно различается. Типичные черноземы степной зоны, характеризующиеся более глубокой промытостью почвенного профиля [55], в среднем отличаются меньшими запасами валовых форм селена в верхнем слое (229 мкг/кг) в сравнении с остальными типами почв, а также по сравнению с типичными черноземами в лесостепной части долины Днестра, где среднее арифметическое составляет 320 мкг/кг (табл. 1). При этом в почвах региона имеет место биогенное накопление селена (как и многих других микроэлементов) в верхних гумусовых горизонтах, что является геохимической особенностью черноземных почв, сформировавшихся под степной растительностью в условиях непромывного водного режима и связанного с этим слабого выщелачивания [63].

Валовое содержание селена отнюдь не является свидетельством достаточной обеспеченности элементом пищевой цепи. В почве протекают

биогеохимические процессы образования различных форм соединений за счет свободной биогеохимической энергии организмов. Эти биогеохимические процессы ведут к образованию в почве депо подвижных форм соединений элемента, в определенной степени доступных организмам, вовлекающим его в биогенную миграцию [47].

В большинстве случаев в почвах валовое содержание элемента может быть достаточно велико, в то время как концентрация подвижных форм оказывается низкой [63]. Так, например, в почвах Пуэрто-Рико концентрации селена находятся на уровне 1000–10000 мкг/кг, в почвах Гавайев еще выше – 6000–15000 мкг/кг, при этом растения не содержат элемент в токсических концентрациях. Напротив, в почвах южных штатов США (Южная Дакота, Канзас) концентрации селена хотя и ниже 1000 мкг/кг, но в этих районах растения накапливают элемент в токсичных для животных количествах [242, 250]. Это связано с разным количеством подвижных фитодоступных форм элемента в почвах, обусловленных комплексом почвенно-климатических условий (см. раздел 1.2.2).

Для растений наибольшее значение имеют водорастворимые формы селена в почвах, которые являются достаточно надежным индикатором статуса элемента в ландшафтах и экосистемах [212, 213, 331]. В пахотных почвах концентрация водорастворимой фракции селена обычно не превышает 50 мкг/кг [342].

Данные о содержании водорастворимых форм селена в верхнем слое почв исследуемого степного района представлены в таблице 4, из которой следует, что размах варьирования концентраций составляет от 44 до 151 мкг/кг и определяется, как в случае с валовыми формами, содержанием водорастворимой формы элемента в карбонатных черноземах.

В среднем почвы содержат 89 ± 25 мкг/кг селена, переходящего в водную вытяжку, что составляет 32,1% от его валового содержания. Распределение относительных частот концентраций водорастворимого селена в почвах, изображенное на рисунке 3, указывает, во-первых, на достаточно узкий диапазон значений и относительную симметричность полигона распределения ($\alpha = 0,098$) по сравнению с валовыми формами, а во-вторых, на тот факт, что 73% всех

концентраций попадают в диапазон от 54 до 113 мкг/кг. Проверка гипотезы о нормальности распределения с помощью χ^2 -критерия позволила заключить, что расхождение между выравнивающими и выборочными частотами можно считать случайным, а выборочный ряд распределения – нормальным (прил. Б, табл. Б.10–Б.12, рис. Б.4).

Таблица 4 – Содержание водорастворимых форм селена (мкг/кг) в почвенном слое 0–30 см

Тип почвы	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>R</i> (min–max)	<i>M</i>	<i>V</i> , %	% от валового	
						средний	диапазон
Аллювиальная луговая	5	109±29	62–134	120	27	32,7	27,2–37,3
Чернозем карбонатный	14	85±24	44–151	84	28	32,5	26,4–42,5
Чернозем обыкновенный	3	84±32	50–114	88	38	27,0	23,3–30,1
Чернозем типичный	4	79±14	64–96	78	18	33,5	30,0–41,8
Все типы	26	89±25	44–151	86	28	32,1	23,3–42,5

Примечание – Уровень значимости различий (в столбце): *A, B* – $p < 0,01$ и *a, b* – $p < 0,05$

Среднее содержание водорастворимых форм селена убывает в следующем ряду типов почв (в мкг/кг): **аллювиальная луговая (109) > чернозем карбонатный (85) > чернозем обыкновенный (84) > чернозем типичный (79)**. Этот ряд практически полностью соответствует аналогичному ряду для среднего содержания валовых форм селена, за исключением карбонатного и обыкновенного чернозема, в которых концентрации водорастворимых форм элемента оказались очень близкими. Стоит обратить внимание на сходство среднего арифметического и медианного значения для разных типов черноземных почв, а также на сходство среднего процента от валового содержания для каждого типа почв со средним процентным значением по общей выборке.

Сравнение выборочных данных по типам почв методами непараметрической статистики показало отсутствие достоверных различий. Лишь при $p < 0,11$ можно говорить о значимости различий в содержании подвижной фракции селена в аллювиальных почвах и карбонатных черноземах ($U = 17$), а при $p < 0,18$ – в аллювиальных почвах и типичных черноземах ($U = 4$). Таким образом, можно предположить, что комплексы факторов, обусловленных почвообразовательными процессами в разных типах почв, являются благоприятными для мобилизации селена.

Для оценки взаимосвязи водорастворимых форм селена с его валовым содержанием в почвах был проведен регрессионный анализ, графическое изображение которого приведено на рисунке 5. Зависимость носит линейный характер, характеризуется как очень тесная положительная корреляционная связь и описывается следующим уравнением регрессии:

$$y = 0,264x + 15,056 \quad (1)$$

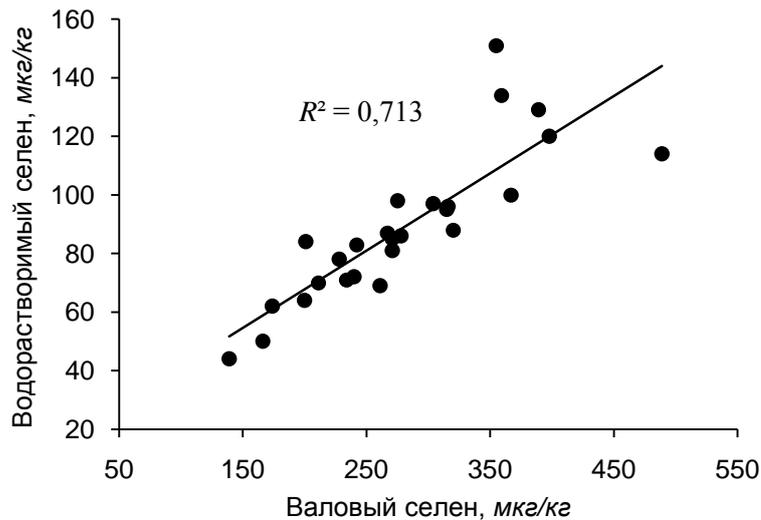


Рисунок 5 – Зависимость концентраций водорастворимых форм селена от его валового содержания в почвах ($r = +0,844$, $p < 0,000001$, $n = 26$)

Очевидно, что концентрации водорастворимых форм селена в верхнем слое почв долины Днестра возрастают с увеличением его валового содержания. Для пахотных почв аридных районов Китая, например, коэффициент корреляции оказался ниже и составил ($r = +0,58$, $p < 0,001$), а более высокие значения коэффициента были характерны только для почв под естественной растительностью [310]. В почвах Омской области России подобная зависимость также оказалась менее тесной ($r = +0,66$) [79].

Все изложенные выше результаты свидетельствуют о достаточно благоприятных условиях миграции селена в почвах. В среднем количество селена, переходящего в водную вытяжку, в почвах долины Нижнего Днестра не ниже 27% от его валового содержания, а в большинстве почвенных ареалов превышает 32%. Для сравнения приведем данные по другим регионам и биогеохимическим провинциям селена. Так, например, в различных типах почв Китая

водорастворимая фракция селена содержится в количествах от 1,07 до 6,69% от валового селена [310], в кислых почвах Японии – 0,5–7,1% [345], в почвах Сербии колеблется в пределах 0,59–16,35% [142], а в Омской области России – 10–16% [79]. В Венгрии большинство почв содержали не более 10% водорастворимого селена, и только в отдельных единичных образцах его концентрации составили 20–35% от валовых форм [186].

Важными факторами, влияющими на физико-химическую миграцию элементов, являются особенности мезорельефа. С одной стороны, в зависимости от высотных параметров рельефа формируются разные типы естественных экосистем с характерной растительностью и типом почв [32], с другой – рельеф определяет ландшафтно-геохимические условия в экосистемах, обуславливая соотношение процессов механической и химической денудации, водообмен и окислительно-восстановительные процессы [63].

Оценка особенностей распределения селена на разных высотных уровнях, а также в почвах основных родов элементарных геохимических ландшафтов Молдавии проведена в работе [36]. Рассмотрим влияние рельефа на распределение селена в почвах исследуемого района. В пойме Днестра и малых рек формируются аллювиальные луговые почвы, наиболее высокие водораздельные пространства заняты типичными черноземами, террасы покрывают карбонатные и обыкновенные черноземы, а склоны соотносятся с различными типами черноземных почв разной степени смытости. Основные статистические параметры по содержанию селена в почвах на различных элементах мезорельефа обобщены и сведены в таблицу 5.

Анализ таблицы 5 показывает, что наибольшие запасы как валовых, так и водорастворимых форм селена в верхнем слое почв (0–30 см), как следовало ожидать, характерны для пойм – 357 ± 89 мкг/кг, а на склонах и террасах их количества находятся на сопоставимых уровнях – 315 ± 178 и 309 ± 107 мкг/кг соответственно. При этом стандартное отклонение не превышает 35% от среднего значения в выборках для пойм и водоразделов и террас, а для почв

склонов достигает 56%. Однако эти различия статистически не обеспечены при $p < 0,05$.

Таблица 5 – Содержание селена в почвах (мкг/кг) на различных элементах рельефа

Элемент рельефа	Глубина взятия образца, см	n	$\bar{X} \pm S$	$R (min-max)$	M	$V, \%$
<i>Валовые формы</i>						
Поймы	0–30	13	357±89	116–472	357	25
	30–60	5	279±99	106–349	313	35
	60–100	5	222±94	83–318	262	42
Склоны	0–30	12	315±178	84–654	256	56
	30–60	12	219±97	83–477	194	44
	60–100	12	165±79	84–393	141	48
Водоразделы и террасы	0–30	17	309±107	144–600	320	35
	30–60	9	218±186	103–342	227	39
	60–100	9	184±71	115–332	174	39
<i>Водорастворимые формы</i>						
Поймы	0–30	5	109±29	62–134	120	27
Склоны	0–30	12	81±18	44–114	84	22
Водоразделы и террасы	0–30	9	88±28	50–151	86	32

Профильное распределение валового селена в почвах на различных элементах рельефа отображено на рисунке 6. Очевидно, что в разных почвенных слоях на склонах и водоразделах и террасах валовый селен в среднем содержится в сходных количествах, а характер его распределения по почвенному профилю практически одинаковый. В поймах концентрации элемента выше в разных почвенных слоях в среднем на 45–60 мкг/кг.

На достаточно близком к принятому оказался уровень значимости различий валовых концентраций селена в верхнем слое почв в поймах и на водоразделах и террасах ($U = 64$), равный $p = 0,052$, а также различия в содержании водорастворимого селена на склонах и в пойме ($U = 12$, $p = 0,065$). Гипотезу о различиях выборочных данных по валовому содержанию селена в слое 0–30 см можно принять при $p = 0,121$ для почв пойм и склонов ($U = 49$), в слое 30–60 см для тех же структурных элементов рельефа – при $p = 0,126$ ($U = 15$), а содержание водорастворимых форм элемента в пойме и на водоразделах и террасах ($U = 12$) достоверно различается только при $p = 0,182$.

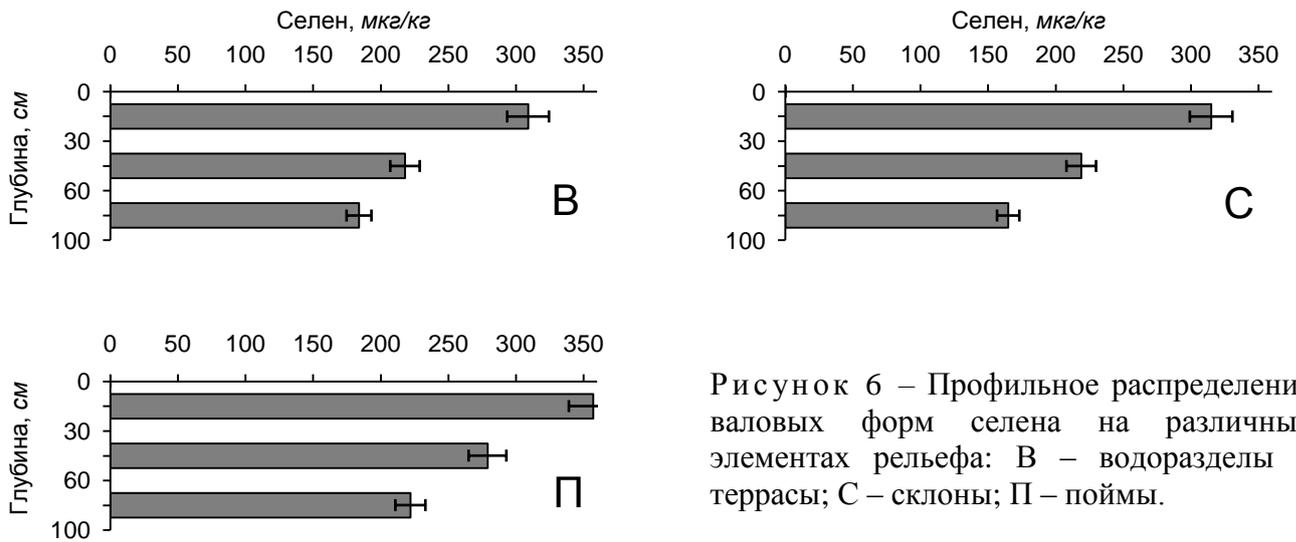


Рисунок 6 – Профильное распределение валовых форм селена на различных элементах рельефа: В – водоразделы и террасы; С – склоны; П – поймы.

Таким образом, приведенные нами результаты доказывают, что геохимические условия региона благоприятны для миграции селена. На это указывает значительное количество водорастворимого селена в почвах. Почвы, формирующиеся на разных элементах рельефа и принадлежащих к контрастным геохимическим ландшафтам, достаточно явно различаются как по содержанию валовых форм селена, так и по содержанию его подвижной фракции.

4.1.2. Аккумуляция селена растениями в экосистемах, различных по ландшафтно-геохимическим условиям

Для оценки миграции селена в биогеохимической пищевой цепи необходимо отдельно остановиться на изучении особенностей биологической аккумуляции элемента в системе «почва–растение». Растения играют ключевую роль в биогеохимическом круговороте микроэлементов. Именно благодаря их жизнедеятельности неорганические формы микроэлементов превращаются в органические, и в биогеохимическую пищевую цепь они поступают в легкоусвояемой для животных и человека форме. Важная биогеохимическая роль растений состоит в том, что в системе «почва–растение» они выполняют с одной стороны, барьерные функции, задерживая химические элементы в фитобиомассе в целом и в составе отдельных органов [60], с другой – благодаря их

жизнедеятельности происходит отбор соединений, вовлекаемых в дальнейшую биогенную миграцию. Способность растений отбирать определенные формы соединений организуется в процессе эволюции растительного организма в определенной биогеохимической среде почвы [47].

Как правило, химический состав растений отражает в целом элементный состав среды роста. Главный источник микроэлементов для растений – это их питательная среда – почва [44]. Сравнительно широкий диапазон содержания валового и подвижного селена в почвах и дифференциация почв долины Днестра по этому признаку должны обуславливать различное накопление элемента растениями.

По данным М.В. Капитальчук [38], среднее содержание селена в сельскохозяйственных растениях, произрастающих в лесостепном и степном районах долины Днестра, оказалось очень близким и составило 111 и 112 мкг/кг соответственно, при этом указано, что растения накапливают в два раза меньше селена, чем его валовое содержание в почве.

Согласно результатам нашего исследования, среднее содержание селена в растениях южного степного района долины Днестра составляет 155 ± 107 мкг/кг, варьируя в диапазоне от 55 до 579 мкг/кг. Видовые различия в биоаккумуляции селена растениями позволяет оценить таблица 6.

Среди изученных сельскохозяйственных культур повышенной способностью к аккумуляции селена отличается подсолнечник, содержание элемента в котором варьировало в диапазоне от 78 до 579 мкг/кг. Значение коэффициента вариации в данном случае оказалось самым высоким (74%), что обусловлено значительной дисперсией выборочных данных. Близкие диапазоны концентраций селена характерны для злаковых растений – кукурузы (55–318 мкг/кг), пшеницы (70–356 мкг/кг) и пырея ползучего (62–315 мкг/кг), для которых коэффициент вариации не превышает 56%. Исходя из средних значений концентрации селена, растения можно расположить в порядке уменьшения среднего содержания элемента (в мкг/кг): **подсолнечник (232) > кукуруза (216) > пшеница (145) > пырей (117)**.

Таблица 6 – Содержание селена в растениях долины Нижнего Днестра

Статистические показатели	Вид растения			
	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i>)	Кукуруза (<i>Zea mays</i>)	Подсолнечник (<i>Helianthus annuus</i>)	Пырей ползучий (<i>Elytrigia repens</i>)
<i>Селен, мкг/кг</i>				
$\bar{X} \pm S$	145±82	216±91	232±172 ^a	117±65 ^b
<i>R (min–max)</i>	70–356	55–318	78–579	62–315
<i>V, %</i>	56	42	74	55
<i>n</i>	12	6	10	26
<i>Коэффициент биологического поглощения, K_b</i>				
$\bar{X} \pm S$	0,532±0,259	0,621±0,252	0,703±0,407 ^a	0,429±0,196 ^b
<i>R (min–max)</i>	0,289–1,053	0,167–0,907	0,299–1,428	0,204–0,858
<i>V, %</i>	49	41	58	46
<i>n</i>	12	6	10	26
<i>Коэффициент биогеохимической подвижности, K_n</i>				
$\bar{X} \pm S$	1,487±0,713	–	1,845±1,020	1,367±0,685
<i>R (min–max)</i>	0,689–3,064	–	1,083–3,344	0,639–3,150
<i>V, %</i>	48	–	55	50
<i>n</i>	9	–	4	26
Примечание – <i>a, b</i> – уровень значимости различий $p < 0,05$ (в строках)				

Несмотря на численные различия средних значений, статистический анализ показал достоверность различий выборочных данных только для подсолнечника и пырея ($U = 58$, $p = 0,011$) и кукурузы и пырея ($U = 37$, $p = 0,051$). При $p < 0,09$ можно принять альтернативную гипотезу для выборок пшеницы и пырея ($U = 102$). Для остальных пар выборочных данных различия носят случайный характер и статистически не обеспечены даже на 10%-ном уровне значимости.

Стоит отметить, что существуют не только межвидовые различия в накоплении элемента растениями, но и различия в содержании селена в разных органах растительного организма. Так, например, в листьях и стеблях подсолнечника содержание селена достигает 353 ± 159 мкг/кг, в то время как соцветия-корзинки содержат 277 ± 214 мкг/кг. Для пшеницы эти значения составляют 264 ± 130 и 147 ± 34 мкг/кг в зелёных частях и колосе соответственно. В целом заметна тенденция к уменьшению содержания селена в генеративных органах растения, по сравнению с вегетативными, что согласуется с данными исследования [100]. Такая же закономерность характерна для распределения в растениях марганца, цинка, меди и др. [82].

Корреляционный анализ зависимости содержания селена в растениях от концентраций валовых форм селена в почвах, проведенный без дифференциации по видам растений, показал наличие слабой (но статистически значимой) положительной корреляции ($r = +0,494$, $p < 0,0002$) (рис. 7). Достаточно большая дисперсия эмпирических точек на графике обуславливает невысокое значение коэффициента детерминации и может быть связана как с различной аккумулярующей способностью отдельных видов растений, так и с целым рядом почвенно-геохимических факторов, влияющих на подвижность и биодоступность селена в системе «почва–растение». Подобные результаты получены при анализе аналогичной зависимости от содержания селена в почве его концентраций у пырея ($r = +0,429$, $p = 0,029$).

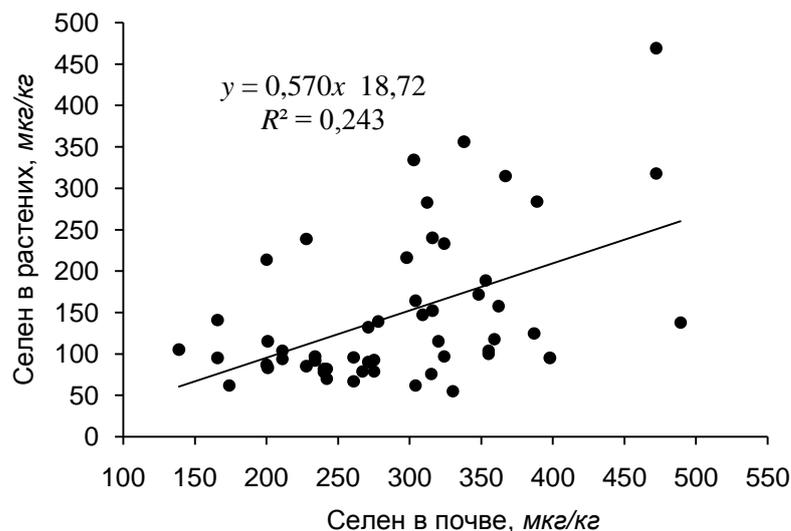


Рисунок 7 – Взаимосвязь содержания селена в растениях с его валовым содержанием в почве ($n = 53$)

Зависимость содержания селена в растениях от концентрации валовых форм элемента в почвах может быть достаточно тесной [240], либо обнаруживается только для частных систем «почва–растение» [79], однако некоторые исследователи считают эту взаимосвязь ненадежной [200, 209, 221]. Укажем, что ранее на исследуемой территории такой связи выявлено не было [38].

Представление об интенсивности биоаккумуляции селена дают геохимические показатели: коэффициент биологического поглощения (K_b) и

коэффициент биогеохимической подвижности (K_n). Численные значения этих коэффициентов для отдельных видов растений отражены в таблице 6.

Значения коэффициента биологического поглощения уменьшаются в ряду **подсолнечник > кукуруза > пшеница > пырей**, что подтверждает повышенную способность подсолнечника накапливать селен. В подавляющем большинстве случаев значения K_b оказываются менее 1, поэтому растения в условиях исследуемой территории не являются существенным биогеохимическим барьером на пути миграции селена, хотя в частных случаях системы «почва–растение» (например, у подсолнечника и реже у пшеницы) оказался выше 1. Сравнение выборок по K_b для отдельных видов растений проводили с помощью U -критерия Манна–Уитни. Статистически значимые различия были найдены только для K_b подсолнечника и пырея ($U = 74$, $p = 0,04998$). Значения K_n , которые, как правило, выше 1, также уменьшаются в ряду от подсолнечника к пырею, однако в данном случае достоверных различий выборочных данных непараметрический статистический анализ не показал.

Поскольку содержание валового и подвижного селена в почвах аппроксимируется нормальным законом распределения, оценку взаимосвязи биогеохимических показателей с содержанием элемента в почве проведем с помощью коэффициента корреляции Пирсона. Такой анализ даст возможность оценить интенсивность биоаккумуляции селена растениями на почвах с разным содержанием и подвижностью элемента. Графическое представление результатов регрессионного анализа приведено на рисунке 8.

Линия тренда, описывающая зависимость биогеохимических коэффициентов от содержания валовых форм селена в почвах, построена по уравнению полинома второй степени, однако значительная дисперсия эмпирических точек на графике обуславливает очень низкие значения коэффициентов детерминации (рис. 8А).

В обоих случаях связь является слабой отрицательной, причем коэффициент корреляции для K_b ($r = -0,277$; $n = 54$) оказался значимым при $p = 0,087$, а для K_n – статистически недостоверным даже при $p < 0,1$ ($r = -0,204$; $p = 0,212$; $n = 39$).

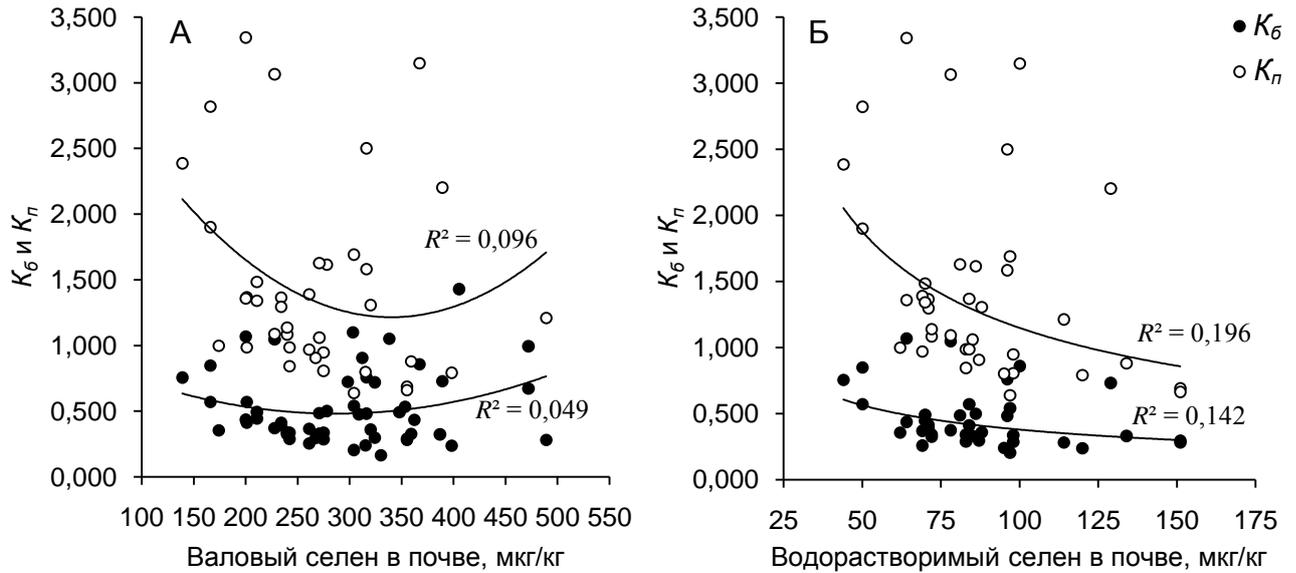


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента биологического поглощения (K_b) и коэффициента биогеохимической подвижности (K_n) от содержания валовых (А) и водорастворимых (Б) форм селена в почвах.

При анализе зависимостей K_b и K_n от содержания водорастворимых форм селена в почвах (рис. 8Б), значения коэффициентов корреляции возрастают, при этом изменяется характер зависимости: в обоих случаях линия тренда строится по уравнению степенной функции. Так, значение коэффициента корреляции для K_b составило $r = -0,302$ ($p = 0,061$; $n = 39$), а для K_n $r = -0,341$ и является статистически значимым ($p = 0,034$; $n = 39$). Заметим, что оба биогеохимических коэффициента тесно связаны между собой положительной корреляционной зависимостью ($r = +0,973$; $p < 0,000001$; $n = 39$) с высоким значением коэффициента детерминации $R^2 = 0,948$.

Таким образом, наличие слабой отрицательной корреляции коэффициентов K_b и K_n с содержанием селена в почве свидетельствует о том, что в среднем при возрастании концентрации элемента в почве, его содержание в растениях увеличивается гораздо медленнее, приводя к уменьшению их соотношения. Причиной обратной зависимости уровня аккумуляции селена растениями от содержания данного элемента в почве, видимо, является его условная необходимость для растений [93].

Известно, что биоаккумуляция селена растениями различается не только в зависимости от видовых особенностей, но и определяется комплексом факторов, обусловленных характером почвообразовательных процессов, отличных в разных типах почв [38, 158, 180, 210]. Для оценки влияния почвенного фактора на содержание селена в растениях проанализируем таблицу 7, в которой приведены расчетные средние значения концентраций элемента в растениях, произрастающих на разных типах почв, а также биогеохимические показатели, отражающие интенсивность биоаккумуляции элемента.

Наибольшие концентрации селена растения накапливают на аллювиальных луговых почвах (287 ± 149 мкг/кг), чем на карбонатных ($U = 37, p = 0,0006$), обыкновенных ($U = 30, p = 0,0153$) и типичных черноземах ($U = 16, p = 0,0151$). Эта закономерность подтверждается значениями K_{δ} , которые значимо выше на пойменных почвах, чем на карбонатных ($U = 55, p = 0,0058$) и обыкновенных черноземах ($U = 32, p = 0,0226$). Для растений, произрастающих на разных типах черноземных почв, на статистически значимом уровне находятся различия в содержании элемента только у растений на карбонатных и обыкновенных черноземах ($U = 61, p = 0,0105$).

Таблица 7 – Содержание селена в растениях и его биоаккумуляция на разных типах почв долины Нижнего Днестра

Тип почвы	Содержание селена в растениях, мкг/кг		K_{δ}		K_n	
	n	$\bar{X} \pm S$	n	$\bar{X} \pm S$	n	$\bar{X} \pm S$
Аллювиальная луговая	12	287 ± 149^{Aa}	12	$0,782 \pm 0,352^{Aa}$	5	$1,605 \pm 1,036$
Чернозем карбонатный	22	102 ± 39^{Bb}	22	$0,408 \pm 0,189^B$	22	$1,258 \pm 0,584$
Чернозем обыкновенный	12	137 ± 44^b	12	$0,460 \pm 0,194^b$	4	$1,809 \pm 0,740$
Чернозем типичный	8	131 ± 64^b	8	$0,550 \pm 0,252$	8	$1,671 \pm 0,826$

Примечание – Уровень значимости различий (в столбцах): $A, B - p < 0,01$ и $a, b - p < 0,05$

Стоит отметить, что средние значения коэффициентов биогеохимической подвижности в целом не отражают повышенную биоаккумуляцию селена растениями на пойменных почвах. Из таблицы 7 следует, что наиболее среднее значение K_n характерно для растений на обыкновенных черноземах, а на типичных черноземах K_n в среднем оказался также выше, чем на аллювиальных

почвах. Однако при $p < 0,05$ эти различия носят случайный характер и могут быть обусловлены небольшими объемами выборок для отдельных типов почв.

Ранее было показано, что содержание и подвижность селена зависят не столько от типа почвы, сколько от структуры рельефа и его элементов, к которым приурочены характерные типы почв. Рассмотрим теперь, каким образом дифференциация почв в зависимости от структурных характеристик рельефа отражается на содержании селена в растениях (табл. 8).

Из анализа данных, представленных в таблице 8, следует, что в пойме сохраняется указанная выше способность к интенсивному биологическому поглощению селена растениями ($K_{\delta} = 0,782$) и, как результат, повышенному содержанию элемента в них (в среднем 287 ± 149 мкг/кг).

Таблица 8 – Содержание селена в растениях и его биоаккумуляция на разных элементах рельефа долины Нижнего Днестра

Элемент рельефа	Содержание селена в растениях, мкг/кг		K_{δ}		K_n	
	n	$\bar{X} \pm S$	n	$\bar{X} \pm S$	n	$\bar{X} \pm S$
Пойма	12	287 ± 149^A	12	$0,782 \pm 0,352^{Aa}$	5	$1,605 \pm 1,036$
Склоны	20	94 ± 24^B	20	$0,384 \pm 0,128^B$	20	$1,196 \pm 0,382$
Водоразделы	22	140 ± 53^C	22	$0,509 \pm 0,244^b$	14	$1,740 \pm 0,879$

Примечание – Уровень значимости различий (в столбцах): A, B, C – $p < 0,01$ и a, b – $p < 0,05$

На водораздельных пространствах и на террасах концентрации элемента, накапливаемые растениями (140 ± 53 мкг/кг), в среднем почти в два раза ниже, чем в пойме ($U = 54$, $p = 0,0049$), причем статистически значимо ($U = 74$, $p = 0,0383$) снижается и интенсивность биоаккумуляции селена ($K_{\delta} = 0,509$). На склонах с черноземными почвами различной степени смывости растения накапливают самые низкие концентрации элемента (94 ± 24 мкг/кг) по сравнению с растениями на почвах водораздельных плато и террас ($U = 93$, $p = 0,0014$) и пойм ($U = 23$, $p = 0,0004$). Это сопровождается сниженной интенсивностью биологического поглощения, оцененной по K_{δ} ($K_{\delta} = 0,384$): уровень значимости составил $p < 0,0801$ ($U = 150$) и $p < 0,0034$ ($U = 44$) для растений водоразделов и пойм соответственно.

На основании значений K_n невозможно сделать однозначных выводов ввиду отсутствия статистически достоверных различий между выборками. Однако сопоставимость объемов выборок для растений склонов и водоразделов позволяет отвергнуть нулевую гипотезу при $p < 0,0662$ ($U = 87$), что может быть свидетельством тенденции снижения доступности селена растениям на эродированных почвах склонов.

Влияние рельефа на содержание селена в растениях и его биоаккумуляцию можно проследить даже на уровне отдельных видов растений (рис. 9). Так, например, подсолнечник в пойме накапливает в среднем 461 мкг/кг селена, пшеница – 356 мкг/кг, кукуруза – 278 мкг/кг, пырей – 175 мкг/кг, при этом подсолнечник и пшеница в этих условиях могут являться накопителями селена: коэффициенты биологического поглощения для них составили соответственно 1,175 и 1,053. Кукуруза ($K_b = 0,767$) и пырей ($K_b = 0,502$) на пойменных почвах аккумулируют селен в количествах, равных не менее чем половине от содержания валового селена. На геохимически контрастных почвах водораздельных плато и террас содержание селена в подсолнечнике ниже в три раза (149 мкг/кг), в кукурузе оно составляет 153 мкг/кг, в пшенице – 130 мкг/кг, в пырее – 124 мкг/кг. При этом значения K_b оказались численно близкими и составили 0,522 для подсолнечника, 0,476 – для кукурузы и пырея, 0,459 – для пшеницы.

На почвах склонов концентрации селена снижаются у подсолнечника до 97 мкг/кг, у пшеницы – до 104 мкг/кг, у пырея – до 88 мкг/кг. По сравнению с водоразделами и террасами, снижается и интенсивность биоаккумуляции элемента отдельными видами растений на склонах: значение K_b для подсолнечника составляет 0,449, для пшеницы – 0,407, для пырея – 0,362.

Оценка достоверности наблюдаемых различий у разных видов растений с помощью методов непараметрической статистики позволили установить значимость различий в содержании селена только у подсолнечника, произрастающего на почвах водоразделов и террас и в пойме ($U = 0$, $p = 0,0369$), а также пырея на водоразделах и склонах ($U = 24$, $p = 0,0360$).

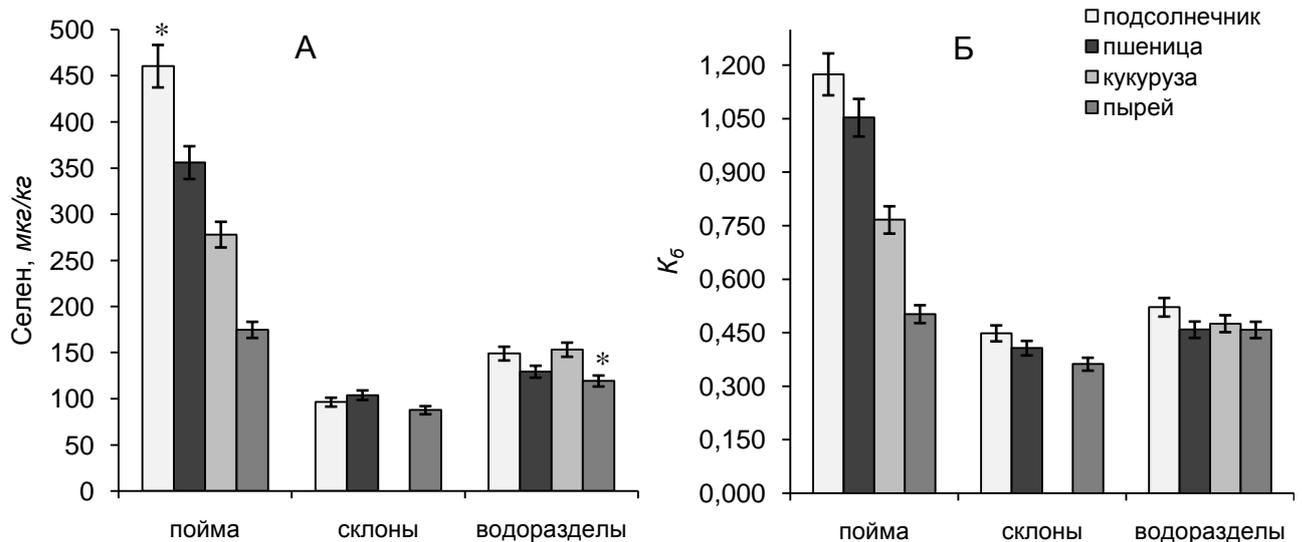


Рисунок 9 – Содержание селена в растениях (А) и коэффициенты биологического поглощения (K_b) селена (Б) на различных элементах рельефа долины Нижнего Днестра. Уровень значимости различий: * – $p < 0,05$

При этом в поймах подсолнечник имеет тенденцию к более высокой интенсивности биоаккумуляции, чем на водоразделах ($U = 1$, $p = 0,0736$). Различия в содержании селена у кукурузы на черноземных почвах водоразделов и на аллювиальных почвах в пойме можно считать достоверными при $p < 0,081$ ($U = 0$).

Такая дифференцированная биоаккумуляция селена растениями может иметь существенное экологическое значение, поскольку обуславливает различную доступность его для организмов-фитофагов.

4.1.3. Аккумуляция селена насекомыми в естественных и антропогенных экосистемах

После того, как химический элемент преодолел биогеохимический барьер и оказался включен в биомассу растений, его дальнейшие пути миграции в пищевой цепи определяются возможностью преодоления уже биологических барьеров. Внутренние связи между микроэлементами растений и их концентрированием животными определяются миграцией через мембранные, физиологические, трофические и биоценотические барьеры [54].

Насекомые играют ключевую роль в функционировании наземных экосистем благодаря разнообразию биологии, высокой численности и биомассе. Среди них известны растительноядные виды, хищники, паразиты, кроме того они сами являются пищей для животных высших трофических уровней, в связи с чем они могут изменять направление потоков энергии и вещества в экосистемах [6, 88, 285].

Обзор основных публикаций, касающихся накопления селена насекомыми [91, 184], показал достаточно слабую изученность данного вопроса, а имеющиеся данные носят несистематический характер. В частности, не ясны закономерности содержания селена в насекомых разных таксономических и отдельных трофических групп, а также особенности накопления элемента этой группой беспозвоночных в пищевой цепи. В связи с этим, в данном разделе рассматриваются закономерности накопления и содержания селена в насекомых в геохимических условиях экосистем долины Среднего и Нижнего Днестра.

Известно, что на аккумуляцию микроэлементов животными оказывают влияние ряд факторов, среди которых видовая принадлежность организма, ландшафтно-геохимические условия среды, концентрация микроэлемента в пищевой цепи, взаимосвязь поступления микроэлемента в организм животного с общим потоком вещества или же с элементами-антагонистами и синергистами и др. [20, 66]. Рассмотрим с этих позиций содержание селена в насекомых исследуемой территории.

4.1.3.1. Оценка содержания селена в насекомых

Содержание селена в насекомых по данным А.Д. Покаржевского [66] составляет 100–10000 мкг/кг, при этом диапазон варьирования концентраций элемента значительно шире, а верхняя граница существенно выше, чем для других групп животных (олигохет, диплопод, моллюсков и млекопитающих). Это указывает на безбарьерный тип аккумуляции селена, что характерно и для других микроэлементов. Концентрации селена в организме насекомых обусловлены

биогеохимической обстановкой, однако видовые особенности биоаккумуляции проявляются в любых биогеохимических условиях [20, 66].

В геохимических условиях экосистем долины Среднего и Нижнего Днестра среди 53 изученных видов насекомых концентрации селена варьируют в пределах двух порядков от 302 до 8966 мкг/кг сухой массы при среднем значении 1427 ± 1513 мкг/кг (табл. 9). Значение медианы для выборки в данном случае (889 мкг/кг) существенно отличается от среднего. Заметим, что максимальное значение превышает минимальное почти в 30 раз, а диапазон концентраций элемента определяется представителями отряда Жесткокрылые (*Coleoptera*).

Таблица 9 – Содержание селена (мкг/кг) в насекомых разных систематических групп

Отряды	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>R</i> (min–max)	<i>M</i>	<i>V</i> , %
Стрекозы (<i>Odonata</i>)	5	3263±1053	1549–4060	3755	32
Богомолы (<i>Mantoptera</i>)	2	992±529	618–1366	992	53
Прямокрылые (<i>Orthoptera</i>)	7	655±288	324–1123	552	44
Полужесткокрылые (<i>Heteroptera</i>)	14	1340±1095	323–3869	891	82
Жесткокрылые (<i>Coleoptera</i>)	19	1438±1974	302–8966	786	137
Перепончатокрылые (<i>Hymenoptera</i>)	4	1128±899	486–2450	788	80
Чешуекрылые (<i>Lepidoptera</i>)	2	987±248	811–1162	987	25
Все отряды	53	1424±1492	302–8966	889	105

Проверка гипотезы о нормальности эмпирического ряда распределения концентраций селена в насекомых с помощью критерия согласия χ^2 показала её противоречивость данным опыта (прил. Б, табл. Б.15–16, рис. Б.6). Содержание селена в насекомых лучше всего аппроксимируется экспоненциальным распределением, т. к. в этом случае значение вероятности *p* оказывается значительно больше 0,05 ($p = 0,265$), а значение χ^2 критерия составляет 1,242. Именно поэтому около 80% всех наблюдаемых значений концентраций селена находятся в диапазоне от 302 до 2235 мкг/кг.

Статистические данные, приведенные в таблице 9, позволяют детально оценить содержание селена в представителях энтомофауны исследуемого района, принадлежащих к семи разным отрядам.

Из таблицы 9 следует, что наибольшее среднее значение и медиана характерны для амфибиотических насекомых отряда Стрекозы (*Odonata*), несмотря на то, что максимальная среди наблюдаемых концентрация селена, как уже отмечалось выше, характерна для Жесткокрылых (*Coleoptera*). На основе средних значений концентраций селена в насекомых разных таксономических групп можно выстроить следующую последовательность: *Odonata* > *Coleoptera* > *Heteroptera* > *Hymenoptera* > *Mantoptera* > *Lepidoptera* > *Orthoptera*. Если взять за основу медианы, то последовательность окажется иной: *Odonata* > *Mantoptera* > *Lepidoptera* > *Heteroptera* > *Hymenoptera* > *Coleoptera* > *Orthoptera*, однако при этом сохраняются лидирующее положение отряда Стрекозы и последнее место в ряду у отряда Прямокрылые.

Более наглядно содержание селена у насекомых разных отрядов отражено на рисунке 10.

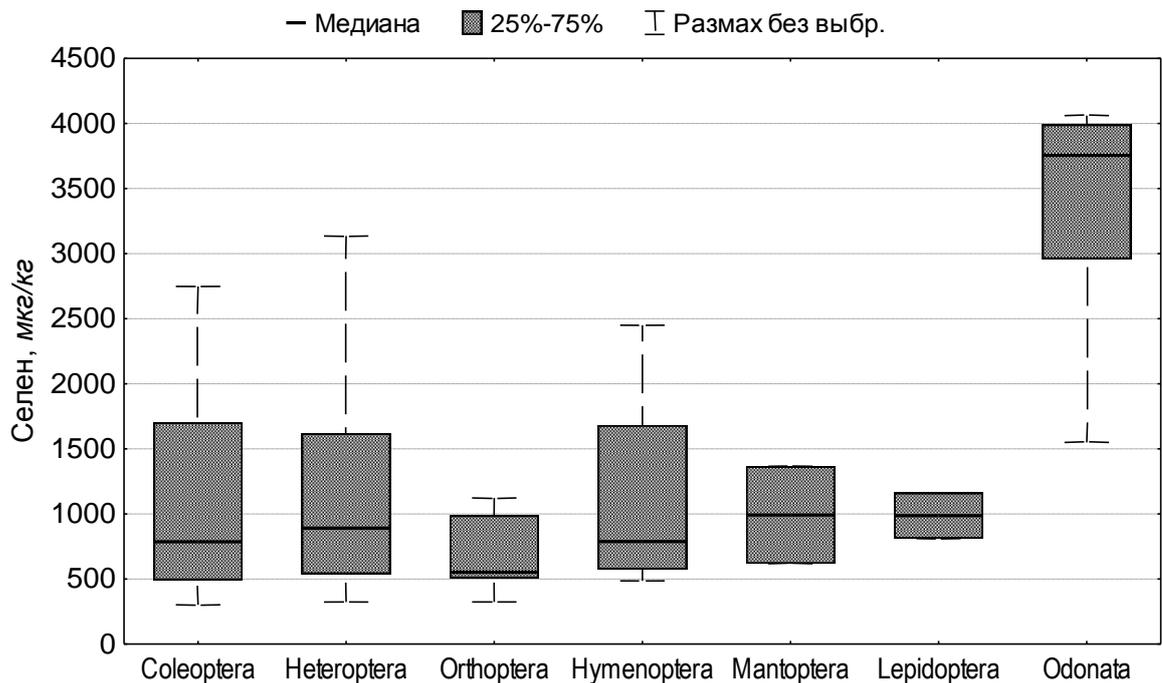


Рисунок 10 – Содержание селена в насекомых разных отрядов в экосистемах долины Среднего и Нижнего Днестра.

Для стрекоз, вероятно в силу их трофической специализации (облигатные зоофаги) и топической связи с пресноводными экосистемами, характерны существенно более высокие концентрации селена, чем у большинства других

групп насекомых. Диапазон значений концентраций элемента без выбросов у этих амфибиотических насекомых варьирует в пределах 1549–4060 мкг/кг, а коэффициент вариации не превышает 32%. Необходимо отметить, что содержание селена у имаго стрекоз существенно возрастает по сравнению с личиночной стадией, которая проходит в водной среде. Например, на имагинальной стадии у представителей равнокрылых стрекоз, массовых в экосистеме Кучурганского водохранилища, содержание селена составляет 3755 мкг/кг у *Ischnura elegans* Van der Linden и 3991 мкг/кг у *Coenagrion pulchellum* Van der Linden, в то время как их личинки в среднем аккумулируют около 2254 мкг/кг селена. То есть в данном случае наблюдается интенсивное накопление селена в организме стрекоз с возрастом при смене стадии жизненного цикла.

По сравнению со стрекозами, представители отряда Богомолы, также являющиеся облигатными хищниками, но населяющие исключительно наземные места обитания, аккумулируют гораздо меньшие количества селена. У двух представителей этого отряда, обитающих в долине Днестра, содержание селена составило 618 мкг/кг у *Mantis religiosa* L. и 1366 мкг/кг у *Ameles decolor* Charp.

Из рисунка 10 следует, что диапазон концентраций без крайних значений и выбросов для отряда Жесткокрылые составляет 302–2748 мкг/кг, для отряда Полужесткокрылые – 323–3136 мкг/кг. Крайним значением является среднее содержание селена у плавунца *Cybister lateralimarginalis* Deg., равное 8966 мкг/кг, а выбросом – концентрация элемента у клопа *Eurydema ventralis* Kolenati (3869 мкг/кг). Представители этих отрядов характеризуются чрезвычайным разнообразием жизненных форм, объектов питания и местообитаний. Отчасти поэтому содержание селена у них находится на сопоставимых уровнях. Заметим, что у видов, относящихся к данным таксономическим группам, непосредственно связанных с водными экосистемами, наблюдаются повышенные концентрации селена. Так, у хищных водных клопов *Nepa cinerea* L. содержание селена составляет 2415 мкг/кг, у плавта *Illyocoris cimicoides* L. варьирует в пределах от 1102 до 4470 мкг/кг в зависимости от места обитания, а у плавунца *Cybister lateralimarginalis* Deg. может достигать 10551 мкг/кг.

Для прямокрылых насекомых характерен самый узкий диапазон концентраций селена (324–1123 мкг/кг), а также самое низкое среднее значение и медиана. Этот факт, вероятно, обусловлен тем, что подавляющее большинство видов прямокрылых являются растительноядными.

Очевидно, что содержание селена у насекомых разных отрядов зачастую связано с типом потребляемой пищи и, вероятно, определяет диапазон наблюдаемых концентраций элемента. В связи с этим, стоит проанализировать, насколько сильной оказывается дифференциация содержания селена у насекомых в зависимости от их принадлежности к разным трофическим группам.

В таблице 10 приведены статистические данные по содержанию селена у насекомых основных трофических групп, при этом из расчетов были исключены экстремальные значения концентраций и выбросы.

Таблица 10 – Содержание селена (мкг/кг) в насекомых разных трофических групп

Трофические группы	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>R</i> (min–max)	<i>M</i>	<i>V</i> , %
Зоофаги	16	2065±1264 ^{Aa}	492–4060	1924	61
Миксофаги	7	848±442 ^b	324–1570	786	52
Фитофаги	23	693±288 ^B	302–1299	623	41
Копрофаги	1	416	–	416	–
Некрофаги	1	477	–	477	–
Все группы	48	1163±997	302–4060	737	86

Примечание – Уровень значимости различий (в столбце): *A, B* – $p < 0,01$ и *a, b* – $p < 0,05$

Из приведенных в таблице данных следует, что расхождения средних значений и медиан для отдельных выборок по трофическим группам не столь существенны по сравнению с выборками по отрядам. Максимальные концентрации селена, как следовало ожидать, свойственны зоофагам, которые аккумулируют элемент в очень широком диапазоне от 492 до 4060 мкг/кг, при этом стандартное отклонение по выборке превышает 60% от среднего значения, равного 2065 мкг/кг. Наименьшие количества селена накапливают копрофаги и некрофаги, однако окончательных выводов по содержанию селена в насекомых этих трофических групп сделать нельзя ввиду отсутствия репрезентативных выборок. Эти результаты хорошо согласуются с тем, что уровни концентраций

селена в насекомых могут варьировать в широких пределах, причем концентрации элемента у хищных насекомых значительно выше, чем у видов, у которых в рационе есть растительная пища [253].

Среднее содержание селена у представителей растительноядных видов – фитофагов, составляет 693 мкг/кг, варьируя в пределах 302–1299 мкг/кг. Для видов насекомых со смешанным питанием наблюдается более высокое среднее содержание селена (848 мкг/кг) и, соответственно, более широкий диапазон концентраций от 324 до 1570 мкг/кг при коэффициенте вариации равном 52%.

Анализ различий по содержанию селена у насекомых разных трофических групп с помощью критерия Манна–Уитни позволил подтвердить существование значимых различий среди хищных насекомых и видов, в рационе которых есть растительная пища. Так, альтернативную гипотезу можно принять на высоком уровне значимости $p < 0,001$ для выборок зоофагов и фитофагов ($U = 60$, $p = 0,0004$), а при $p < 0,05$ – для выборок зоофагов и миксофагов ($U = 23$, $p = 0,0299$). Стоит отметить, что статистически значимые различия между выборочными данными фитофагов и миксофагов отсутствуют. Это является свидетельством того, что в пищевых цепях с участием насекомых, вероятно, происходит биомагнификация селена, т. е. чем выше положение вида насекомого в пищевой цепи, тем выше содержание селена в его организме.

Еще одной выраженной закономерностью аккумуляции селена насекомыми в долине Днестра является увеличение содержания элемента в одних и тех же видах энтомофауны в южном степном районе по сравнению с северным лесостепным. Эти различия, иногда значительные, отражены на рисунке 11. Из данного рисунка наглядно видно, что среди 9 видов, собранных в обоих природных районах, концентрация селена во всех случаях оказалась выше у особей в южном степном районе. Важно заметить, что подобные различия в целом характерны для насекомых независимо от трофической группы, причем у видов миксофагов и зоофагов они становятся более резкими.

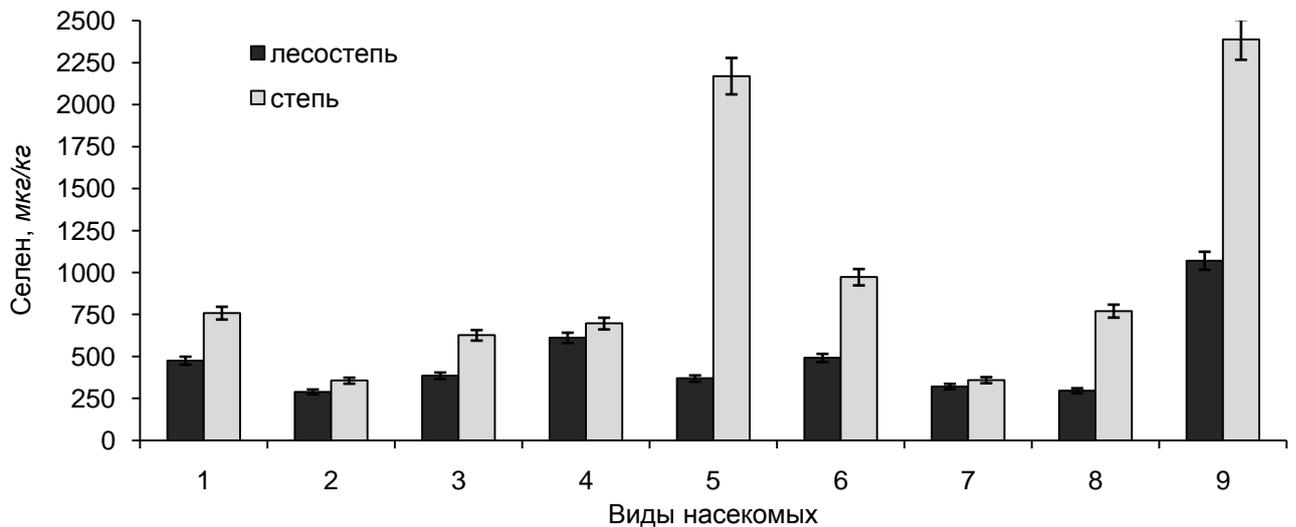


Рисунок 11 – Содержание селена в разных видах насекомых лесостепных и степных экосистем долины Днестра. Виды насекомых: 1 – *Mantis religiosa* L., 2 – *Melanogryllus desertus* Pall., 3 – *Tettigonia viridissima* L., 4 – *Graphosoma italicum* L., 5 – *Pyrrhocoris apterus* L., 6 – *Pterostichus* sp., 7 – *Cetonia aurata* L., 8 – *Chrysolina fastuosa* Scop., 9 – *Cantharis rustica* Fall. Данные представлены как среднее \pm относительная ошибка

Например, для растительноядных видов различия не превышают 1,2 раза у *Melanogryllus desertus* Pall., *Cetonia aurata* L., *Graphosoma italicum* L., но могут быть и 2,6-кратными как у листоеда *Chrysolina fastuosa* Scop. У видов со смешанным питанием, например у *Pyrrhocoris apterus* L., концентрации элемента в степных экосистемах могут быть выше в 5,8 раз, а у хищников, таких как *Mantis religiosa* L., *Pterostichus* sp., *Cantharis rustica* Fall. оказываются 1,6–2,2-кратными. Такие различия являются косвенным свидетельством лучшей обеспеченности пищевых цепей биодоступным селеном именно в степных экосистемах и доказывают его значительную подвижность в почвенно-растительном комплексе.

4.1.3.2. Особенности биоаккумуляции селена насекомыми в контрастных ландшафтно-геохимических условиях

Ландшафтно-геохимические особенности среды являются важным фактором аккумуляции микроэлементов живыми организмами. Территория, занятая каким-либо ландшафтом – это своего рода геохимическая зона с характерным типом биологического круговорота и своеобразными условиями миграции химических элементов. Их подвижность и биодоступность в почвенно-

растительном комплексе оказывают существенное влияние на биоаккумуляцию организмами более высоких трофических уровней. Поэтому химическая изменчивость биогеохимической пищевой цепи может быть следствием геохимической неоднородности среды [20, 61, 63, 66].

В данном разделе представлен не исследованный ранее аспект селеновой проблематики в долине Днестра, который касается миграции селена в биогеохимических пищевых цепях в контрастных по ландшафтно-геохимическим условиям экосистемах. Учитывая сильную хозяйственную освоенность территории и практически полную антропогенную преобразованность коренных типов экосистем, в качестве ключевых участков нам были выбраны в основном агроэкосистемы: в пойменных ландшафтах они сменили пойменные луга и леса, на террасах и водоразделах – разнотравные ковыльно-типчаковые степи. В качестве ключевого участка естественной экосистемы были исследованы уцелевшие на неудобьях вторичные степные сообщества.

В таблице 11 обобщены статистические данные по содержанию селена в основных звеньях биогеохимических пищевых цепей в экосистемах, различающихся по ландшафтно-геохимическим условиям. В ней представлены расчетные средние значения и среднеквадратические отклонения содержания элемента в почве, растениях и насекомых разных трофических групп, а также коэффициента биологического поглощения (K_b) растениями по отношению к почве и фитофагами по отношению к растениям.

Содержание валовых форм селена в исследованных образцах почв варьировало в пределах от 164 до 622 мкг/кг, причем концентрации элемента в аллювиальных почвах пойменных экосистем, как следовало ожидать, оказалось в среднем выше (368 мкг/кг) чем на террасах и водоразделах (286 и 339 мкг/кг в степной и агроэкосистеме соответственно). Однако в данном случае, сравнение выборочных данных методом непараметрической статистики (критерий Манна–Уитни) показало отсутствие достоверных различий в содержании валового селена.

Таблица 11 – Содержание селена (мкг/кг) и его соотношение в компонентах пищевых цепей геохимически контрастных экосистем

Компоненты биогеохимической пищевой цепи	Пойменные экосистемы		Экосистемы водоразделов и террас	
	Агроэкосистема		Степная экосистема	Агроэкосистема
Почва (слой 0–30 см) валовые формы	368±62 <i>n</i> = 6	286±175 <i>n</i> = 6	339±29 <i>n</i> = 8	
Растения	367±118 ^A <i>n</i> = 7	196±115 ^B <i>n</i> = 13	145±52 ^B <i>n</i> = 8	
Фитофаги	995±670 ^a <i>n</i> = 12	630±201 <i>n</i> = 8	467±160 ^b <i>n</i> = 7	
Миксофаги	1800±685 ^a <i>n</i> = 4	–	699±352 ^b <i>n</i> = 5	
Зоофаги	–	1366 <i>n</i> = 1	–	
<i>K_б</i> растение/почва	0,849±0,438 ^A <i>n</i> = 7	0,725±0,396 <i>n</i> = 13	0,438±0,074 ^B <i>n</i> = 8	
<i>K_б</i> фитофаг/растение	2,695±1,376 <i>n</i> = 7	3,672±1,161 <i>n</i> = 3	2,955±1,282 <i>n</i> = 5	

Примечание – Данные указаны как $\bar{x} \pm SD$; уровень значимости различий (в строках): A, B – $p < 0,01$ и a, b – $p < 0,05$.

Если в почвах различия в содержании селена на исследованных участках экосистем носят случайный характер, то для растений сохраняется рассмотренная в предыдущем разделе закономерность. В пойменных экосистемах благодаря значительным количествам фитодоступных соединений селена растения способны накапливать более высокие концентрации элемента, чем в степных экосистемах ($U = 9, p = 0,0038$) и агроэкосистемах на террасах и водоразделах ($U = 0, p = 0,0015$). Повышенную интенсивность биоаккумуляции элемента растениями в пойменных экосистемах отражает коэффициент биологического поглощения, который составил $K_b = 0,849$. Его значение выше, чем аналогичные значения коэффициентов для агроэкосистем на террасах и водоразделах ($K_b = 0,438; U = 2, p = 0,0032$), а также степных экосистем ($K_b = 0,456; U = 22, p = 0,0684$). Стоит отметить, что в естественных степных экосистемах, по-видимому, биоаккумуляция селена также выше, чем в антропогенных аналогах – агроэкосистемах ($U = 26, p = 0,0648$).

Достаточно выраженная дифференциация экосистем по содержанию селена в первом звене пищевой цепи «почва–растение» отражается на концентрациях

элемента в последующих звеньях – консументах: насекомых-фитофагах, миксофагах, зоофагах. Среди собранных насекомых в исследованных типах экосистем были идентифицированы 22 вида, относящихся к 5 отрядам: *Mantoptera*, *Orthoptera*, *Heteroptera*, *Coleoptera*, *Lepidoptera*. Все виды были разделены на группы в зависимости от их трофической специализации: фитофаги (*Oecanthus pellucens* Scop., *Calliptamus italicus* L., *Chorthippus brunneus* Thunb., *Decticus verrucivorus* L., *Graphosoma italicum* L., *Dolichorhinus baccarum* L., *Eurydema ornata* L., *Aelia acuminata* L., *Piezodorus lituratus* F., *Codophila varia* F., *Alydus calcaratus* L., *Eurygaster integriceps* Puton, *Zabrus tenebrioides* Gz., *Anisoplia austriaca* Hbst., *Helicoverpa armigera* Hübner), миксофаги (*Modicogryllus burdigalensis* Latr., *Melanogryllus desertus* Pall., *Pyrrhocoris apterus* L., *Harpalus rufipes* Deg., *Dolichus halensis* Schall., *Poecilus sericeus* F.-W.) и зоофаги (*Ameles decolor* Charp.).

Известно, что животные поглощают только подвижные формы элементов и поэтому отражают не потенциальную обеспеченность пищевой цепи элементом, а фактическую. Поэтому концентрация того или иного элемента в животных мало зависит от его валового содержания в почве, а зависит от его концентрации в пище [67]. Однако если для насекомых-фитофагов статистически значимой зависимости концентраций селена в их теле от содержания элемента в кормовых растениях не прослеживается ($R = +0,228$, $p = 0,2732$), то для насекомых со смешанным питанием с преобладанием растительной пищи (миксофагов) такая зависимость оказалась достаточно тесной ($R = +0,831$, $p = 0,0056$) и хорошо аппроксимируется квадратичной функцией (рис. 12).

Из анализа таблицы 11 также следует, что в среднем у особей в популяциях фитофагов, населяющих пойменные агроэкосистемы, содержание селена выше (995 мкг/кг), чем у особей тех же видов в агроэкосистемах на террасах и водораздельных пространствах (467 мкг/кг), причем эти различия оказались статистически значимыми ($U = 13$, $p = 0,0160$). В степных экосистемах с естественной ксерофитной растительностью насекомые-фитофаги аккумулируют

в среднем 630 мкг/кг селена, однако непараметрический статистический анализ не показал достоверных различий с популяциями фитофагов в агроэкосистемах.

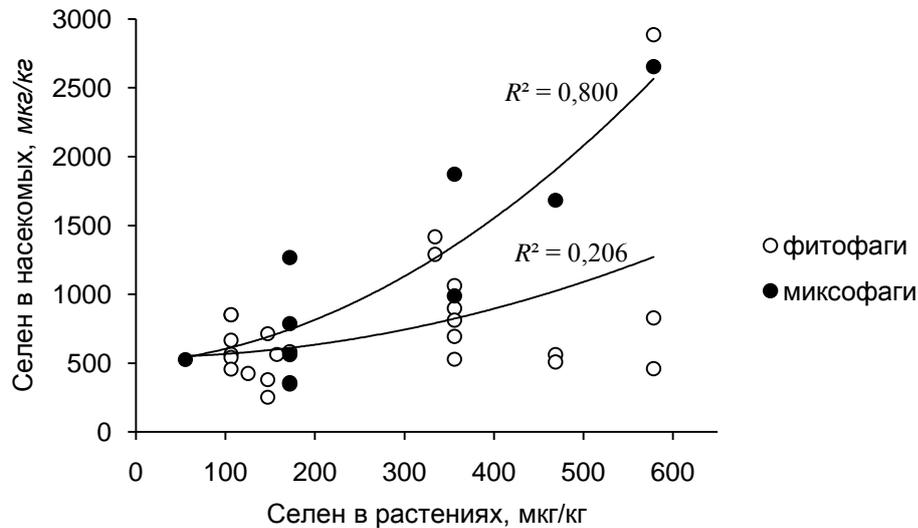


Рисунок 12 – Зависимость содержания селена в насекомых-фитофагах ($n = 25$) и насекомых-миксофагах ($n = 9$) от концентрации селена в растениях.

Независимо от места обитания отдельные особи насекомых-фитофагов способны аккумулировать более высокие концентрации селена, чем его содержится в кормовых растениях. Значения коэффициента биологического поглощения в системе «растение–фитофаг» всегда больше 1 и варьируют в пределах от 1,081 до 4,987. Причинами этого явления могут быть как видовые особенности накопления и безбарьерность аккумуляции микроэлемента, так и содержание селена в потребляемой растительной пище [66]. Хотя статистически значимых различий в интенсивности накопления селена фитофагами нами не обнаружено, стоит отметить высокое значение $K_6 = 3,672$, рассчитанное для фитофагов степной экосистемы. В отличие от агроэкосистем, где поддерживается монокультура, степные участки характеризуются высоким флористическим разнообразием. Поэтому популяции фитофагов в степи в качестве источника пищи используют разные виды растений, которые могут значительно отличаться по содержанию селена. Миксофаги и облигатные зоофаги во всех типах исследованных экосистем аккумулируют больше селена, чем содержится в их потенциальной пище. При этом особи популяций миксофагов пойменных экосистем в среднем накапливают более чем в 2,5 раза большие количества

элемента, чем особи тех же видов, населяющие агроэкосистемы на террасах и водоразделах ($U = 1, p = 0,0373$).

Заметим, что различия в концентрациях селена в насекомых можно проследить не только на уровне отдельных популяций разных видов, но и среди особей одного вида (рис. 13).

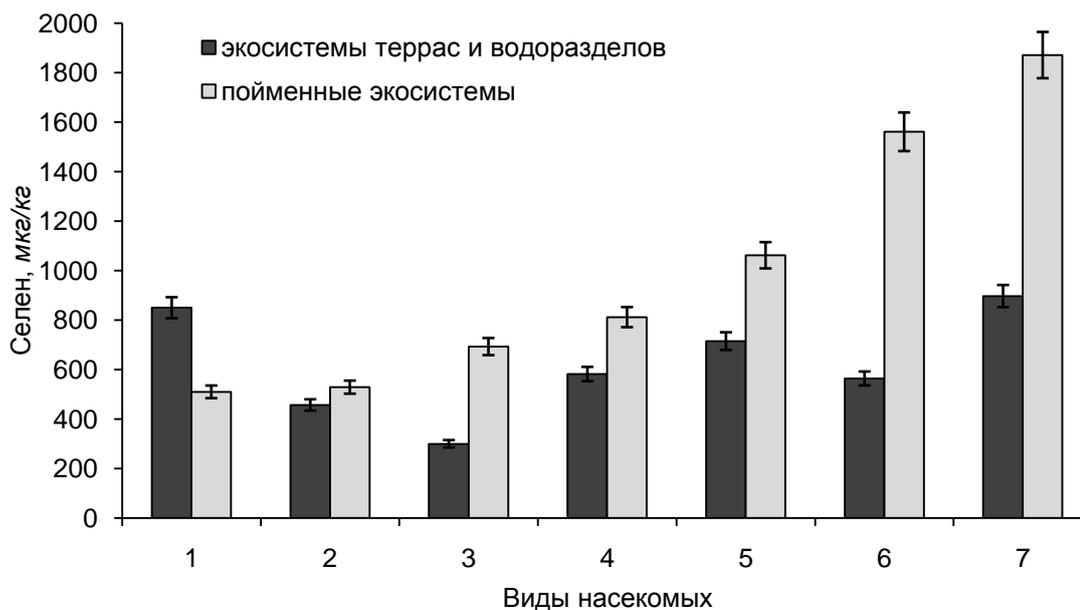


Рисунок 13 – Содержание селена в некоторых видах насекомых, населяющих геохимически контрастные экосистемы долины Нижнего Днестра. Виды насекомых: 1 – *Dolicoris baccarum* L., 2 – *Aelia acuminata* L., 3 – *Eurygaster integriceps* Puton, 4 – *Graphosoma italicum* L., 5 – *Anisoplia austriaca* Hbst., 6 – *Helicoverpa armigera* Hübner (гусеницы), 7 – *Harpalus rufipes* Deg.

Так, например, гусеницы *Helicoverpa armigera*, поедающие растения подсолнечника в пойме, аккумулируют в 2,8 раза больше селена, чем представители этого же вида на террасах, клоп *Eurygaster integriceps* на полях пшеницы – в 2,3 раза, а миксофаг *Harpalus rufipes* – в 2,1 раза. Данная закономерность может нарушаться, если вид населяет естественные экосистемы, отличающиеся разнообразием растительного покрова. Такая ситуация наблюдается у особей популяций *Dolicoris baccarum* в пойменных агроэкосистемах и на участках степных экосистем.

Известно, что биоаккумуляция селена наземными насекомыми может вызвать биомагнификацию этого микроэлемента в пищевой цепи, которая обуславливает повышенные концентрации селена в организме других

беспозвоночных, птицах и млекопитающих, трофически связанных с насекомыми [325]. Рассмотрим биогеохимические пищевые цепи с участием насекомых на предмет явления биомагнификации. Для удобства анализа выразим содержание селена в основных звеньях пищевых цепей через содержание валовых форм элемента в почве, т.е. примем содержание селена в почве за единицу. Для иллюстрации результатов расчетов построены графики (рис. 14), отражающие изменение концентраций элемента в пищевой цепи по отношению к валовому селену в почве.

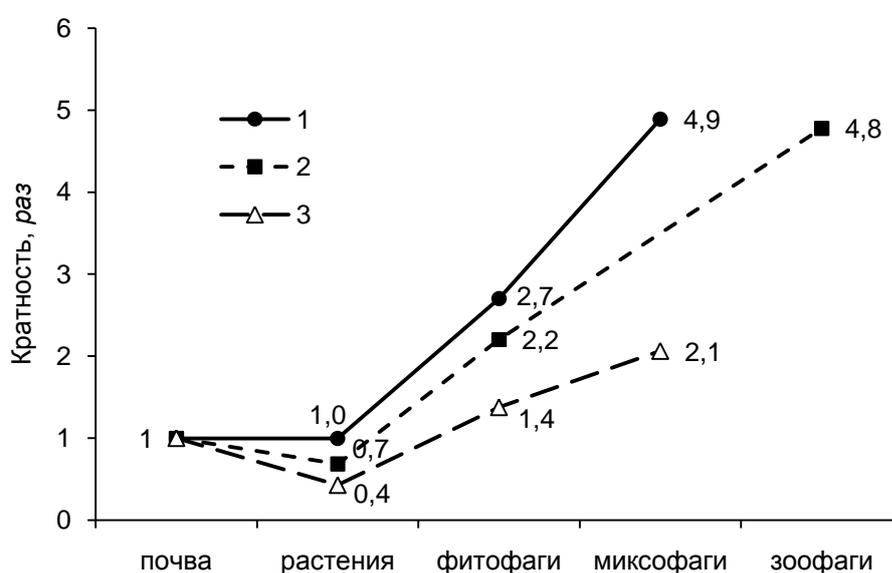


Рисунок 14 – Соотношение концентраций селена в биогеохимических пищевых цепях экосистем долины Нижнего Днестра: 1 – агроэкосистемы в пойме, 2 – степная экосистема, 3 – агроэкосистемы на террасах и водоразделах.

На рисунке 14 отчетливо прослеживается практически двукратное снижение концентраций селена при переходе от почв к растениям агроэкосистемах на водоразделах и террасах. В степных экосистемах это снижение не столь значительное. В пойменных экосистемах, напротив, содержание элемента в растениях практически не изменяется и в среднем остается на том же уровне, что и в почвах.

На следующем этапе, при переходе от растений к фитофагам, содержание селена значительно возрастает: в организме консументов первого порядка его концентрация увеличивается в 1,4–2,7 раза по сравнению с концентрацией

элемента в пище. Как следует из рисунка 14, наиболее интенсивное накопление элемента в организме фитофагов происходит в пищевой цепи пойменных экосистем, хотя и на террасах фитофаги могут аккумулировать более чем в 2 раза больше селена, чем его содержится в почвах. Обратим внимание, что во всех трёх случаях этот этап является наиболее значительным в биоаккумуляции элемента.

У насекомых-миксофагов содержание селена оказывается в 2,1–4,9 раз выше, чем его концентрации в первичном звене биогеохимической цепи – почве. Облигатные зоофаги в степных экосистемах аккумулируют существенно более высокие концентрации селена, которые больше содержания элемента в почвах в 4,8 раза, и выше, чем у растительноядных видов почти в 2 раза. При этом очевидно, что концентрации селена в пищевой цепи степной экосистемы выше, чем в аналогичной пищевой цепи антропогенного аналога естественной экосистемы. Данный факт можно объяснить, с одной стороны, несравнимо бóльшим видовым разнообразием растений и животных в степной экосистеме, с другой, вероятно, бóльшим запасом селена в почве, поскольку в агроэкосистемах часть селена ежегодно отчуждается с урожаем.

Изучение миграции селена в пищевой цепи «фитофаг–зоофаг» в экспериментальных условиях [324] показало отсутствие биомагнификации, однако замечено, что биологический перенос селена на более высокий трофический уровень отражает концентрации элемента в пище. Результаты нашего исследования в полной мере согласуются с данными работы [344], в которой была выявлена биомагнификация селена в пищевых цепях насекомых в природных луговых экосистемах, при этом показано, что в условиях ветланда происходит более активная биоаккумуляция селена, чем на суходольном лугу.

Таким образом, в пищевых цепях пойменных экосистем долины Днестра наблюдается явление биомагнификации селена, которое приводит практически к пятикратному увеличению концентраций элемента у особей в популяциях насекомых-миксофагов. В экосистемах на террасах закономерное увеличение концентрации элемента прослеживается только при переходе от растений к фитофагам, а от них к миксофагам (или зоофагам).

4.2. Селен в биогеохимической цепи «почва – растения-медоносы – медоносные пчелы – продукты пчеловодства»

Данный раздел посвящен изучению миграции селена в основных звеньях биогеохимической пищевой цепи медоносных пчел в экосистемах разных ландшафтных зон долины Среднего и Нижнего Днестра. Особое внимание уделено исследованию элементного состава компонентов пищевой цепи и взаимосвязи поступления микроэлемента в организм насекомого с элементами-антагонистами и синергистами.

4.2.1. Содержание селена в растениях-медоносах, медоносных пчелах и продуктах пчеловодства

Содержание селена в основных компонентах трофической цепи медоносных пчел в условиях лесостепных и степных экосистем долины Днестра позволяют оценить статистические данные, приведенные в таблице 12.

Таблица 12 – Содержание селена (мкг/кг) в компонентах пищевой цепи медоносных пчел в экосистемах лесостепного и степного районов долины Днестра

Природный район	Компоненты пищевой цепи									
	растения-медоносы*		пчела медоносная		перга		прополис		мед полифлорный	
	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$
Лесостепь	5	257±72	4	522±269	2	227±120	5	185±57	4	30±32
Степь	8	260±102	5	775±355	2	217±4	5	255±181	5	78±66
Все районы	13	259±88^b	9	663±329^a	4	222±70^b	10	220±132^b	9	56±56^c

Примечание – *a*, *b*, *c* – уровень значимости различий $p < 0,05$ (в строках); * – содержание селена в соцветиях растений-медоносов; *n* для растений обозначает количество образцов, а для пчел, перги, прополиса и меда – количество пчел.

Исходя из данных таблицы 12, по величине средних концентраций селена в компонентах пищевой цепи медоносных пчел (рис. 10) и с учетом достоверности наблюдаемых различий их можно расположить в следующей последовательности:

пчелы > (растения-медоносы > перга ≈ прополис) > полифлорный мед.

В геохимических условиях исследуемой территории медоносные пчелы способны аккумулировать в среднем до 663 мкг/кг селена, концентрация которого может варьировать в широких пределах от 351 мкг/кг до 1036 мкг/кг, т. е. максимальное значение превышает минимальное почти в 3 раза. При этом содержание элемента выше у насекомых в южном степном районе долины Днестра и составляет 775 мкг/кг, а у пчел в северном лесостепном районе ниже – 522 мкг/кг. Однако статистические расчеты показали, что уровень значимости различий для этих выборок оказался выше принятого и различия можно считать значимыми только при $p < 0,178$ ($U = 4$).

Содержание селена в теле рабочих пчел зависит от концентрации элемента в растительном нектаре и пыльце и отражает доступность микроэлемента в пищевой цепи [145]. В соцветиях травянистых растений-медоносов, которые произрастают в лесостепных и степных экосистемах, содержание селена находится практически на одном уровне и составляет в лесостепном районе 257 мкг/кг и 260 мкг/кг в степном. Эти концентрации сопоставимы с содержанием элемента в пыльце, которую собирают пчелы (181–245 мкг/кг) и в перге – продукте переработки пыльцы (142–312 мкг/кг).

В меде концентрации селена снижаются на один – два порядка и составляют в среднем 56 мкг/кг, варьируя от 4 до 149 мкг/кг в зависимости от района сбора нектара. При этом анализ статистической значимости различий в содержании элемента в меде в условиях степных и лесостепных экосистем долины Днестра не подтвердил из существования.

Прополис не является непосредственным источником селена для пчел, хотя, являясь продуктом растительного происхождения, также может отражать уровень концентраций элемента в пищевой цепи. В прополисе, производимом пчелами в лесостепи, концентрация селена ниже, чем в степном районе, при этом статистические расчеты не показали достоверных различий в содержании элемента. Стоит отметить, что концентрации селена в меде и прополисе тесно коррелируют ($R = -0,733$; $p = 0,0246$; $n = 9$), причем характер этой связи указывает на обратную зависимость, т.е. при увеличении содержания селена в прополисе

концентрации селена в меде закономерно снижаются. Причиной этого может быть активное извлечение селена пчелами из нектара в процессе изготовления меда при повышении его концентраций в растениях, которое свойственно другим элементам [9].

Таким образом, содержание селена в отдельных компонентах трофической цепи медоносных пчел в условиях степных и лесостепных экосистем долины Днестра существенно не отличается, хотя в целом наблюдаемые диапазоны концентраций элемента оказываются достаточно широкими.

Для сравнения приведем имеющиеся данные по содержанию селена в медоносных пчелах и производимых ими продуктами в других биогеохимических провинциях селена (рис. 15).

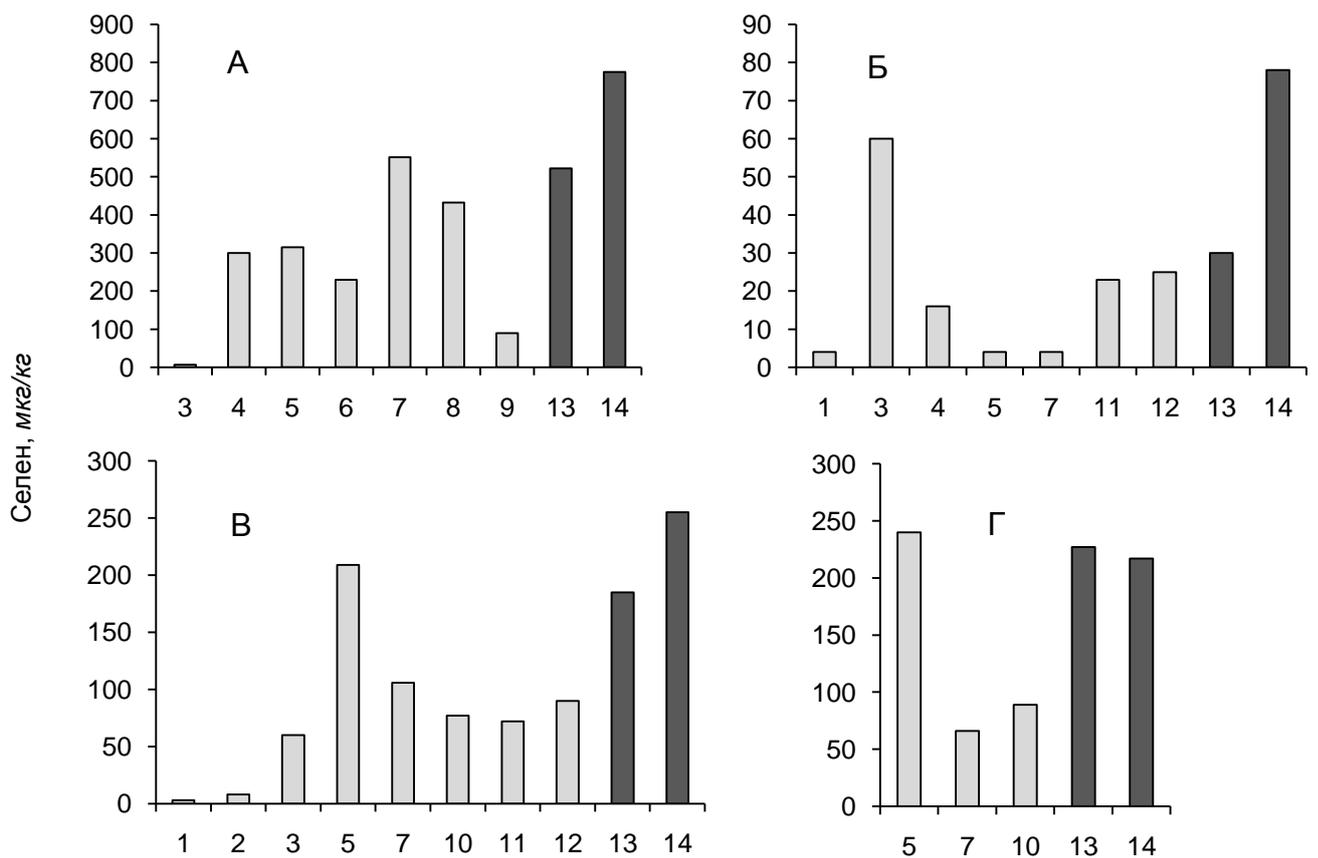


Рисунок 15 – Среднее содержание селена в медоносных пчелах (А), цветочном меде (Б), прополисе (В) и перге (Г). По оси абсцисс цифрами обозначены районы, из которых получены образцы. Монголия: 1 – Дарханский аймак; 2 – Восточный аймак, 3 – Хэнтийский аймак; Россия: 4 – Ивановская обл., 5 – Московская обл., 6 – Воронежская обл., 7 – Курская обл., 8 – Адыгея, 9 – Башкирия, 10 – Алтайский край; Молдова: 11 – Флорештский район, 12 – Леовский район; долина Днестра: 13 – лесостепь, 14 – степь.

Так, из рисунка 15А следует, что в Московской области, хотя и наблюдается умеренный дефицит селена в почвах [12], пчелы аккумулируют 262–368 мкг/кг элемента. Причиной данного явления может быть антропогенный фактор, вызванный разработкой фосфогипса в районе расположения пасеки. В Ивановской и Воронежской областях России (территории с относительно нормальным статусом селена по В.В. Ермакову [163]) среднее содержание селена у этих насекомых колеблется в пределах 230–300 мкг/кг. Напротив, в Башкирии, регионе, где встречается умеренный недостаток селена в среде [163], пчелы содержат меньше селена (в среднем 90 мкг/кг). В Монголии (Хэнтийский аймак), где зафиксирована маргинальная недостаточность селена [160], его концентрация в теле пчел оказалась очень низкой и составила всего 7 мкг/кг. Очевидно, что по сравнению с этими данными, пчелы в долине Днестра характеризуются высоким содержанием селена. На сопоставимом с исследуемым регионом уровне находятся концентрации элемента в пчелах Курской области, где среднее содержание элемента (551 мкг/кг) даже превышает таковое для лесостепного района долины Днестра.

Сравнительно высокий уровень концентраций селена обнаруживается и в продуктах пчеловодства, производимых в долине Днестра (рис. 15 Б–Г), особенно в степном районе. Необходимо отметить, что в лесостепном (Флорештский район) и степном (Леовский район) районах Днестровско-Прутского междуречья цветочный мед и прополис содержат селен в концентрациях, которые соответственно в 1,2–3,4 раз и 2,1–3,5 раз ниже, чем в тех же продуктах пчеловодства долины Днестра.

Более наглядно распределение селена в биогеохимических пищевых цепях медоносных пчел исследуемого региона, начальным звеном которых является почва, отражено на рисунке 16. На данном графике содержание валового селена в почвах лесостепи и степи принято за единицу, и концентрации элемента в остальных звеньях выражены через его концентрации в почвах. Содержание валового селена в лесостепном районе без учета аллювиальных почв в среднем

составляет 347 мкг/кг [38], а в южном степном районе по данным настоящего исследования (также без учета пойменных почв) – 293 мкг/кг.

Из представленных на рисунке 16 данных видно, что фактическое значение коэффициента биологического поглощения селена генеративными органами степных растений-медоносов составляет 0,9, т.е. по сравнению с валовым содержанием элемента в почве, концентрации элемента в растениях снижаются незначительно. В условиях лесостепи растения-медоносы в своих соцветиях аккумулируют меньше селена, что отражается на значении коэффициента биологического поглощения, который составляет 0,7.

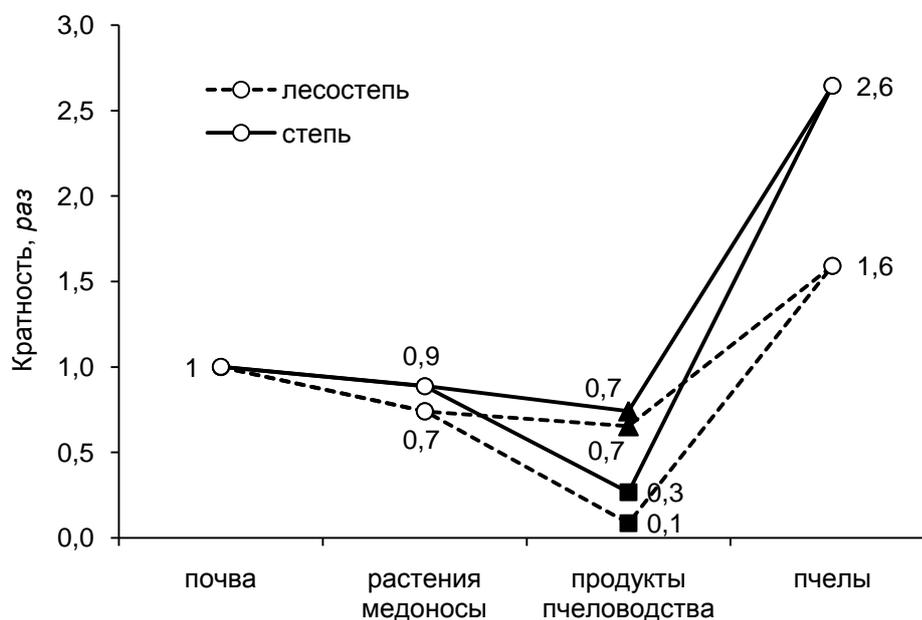


Рисунок 16 – Соотношение содержания селена в биогеохимической пищевой цепи медоносных пчел в лесостепном и степном районах долины Днестра. Продукты пчеловодства: ▲ – перга; ■ – полифлорный мед.

Пыльца, которую собирают пчелы, перерабатывается ими в пергу. В условиях лесостепного района содержание селена в перге остается практически на том же уровне, что и в исходных растениях медоносах, на что указывает соотношение с селеном почвы (0,7). В степных экосистемах концентрация селена в перге по сравнению с медоносными растениями понижается и находится практически на том же уровне, что и в лесостепном районе, если провести сравнение с содержанием валового селена в почвах.

Мед, по всей вероятности, не является существенным источником селена для пчел ввиду низких концентраций элемента. Это подтверждает анализ зависимости концентраций элемента в теле пчел от его содержания в меде, результаты которого показывают, что коэффициент корреляции не отличен от нуля при заданном уровне значимости ($R = +0,321$, $p > 0,48$, $n = 7$). Таким источником, вероятно, является пыльца и продукт ее переработки – перга, содержание селена в которой существенно выше, чем в меде. В связи с этим в меде из лесостепного района селен аккумулируется незначительно по сравнению с валовым содержанием элемента в почвах, и значение коэффициента в данном случае не превышает 0,1. В условиях степных экосистем мед содержит более высокие концентрации селена, чем в лесостепи, при этом концентрации элемента в меде составляют около 30% от валового селена степных почв.

При переходе к последним звеньям рассматриваемых биогеохимических пищевых цепей, медоносным пчелам, концентрации селена резко возрастают в обоих случаях, несмотря на близость содержания элемента в перге. По сравнению с содержанием элемента в почвах наиболее резкий подъем на графике характерен для пищевой цепи в условиях степных экосистем: различия концентраций составляют 2,6 раз. В биогеохимической пищевой цепи лесостепных экосистем аналогичный элемент графика не столь значителен, и коэффициент отношения концентраций элемента в медоносных пчелах к содержанию селена в почве составляет в данном случае 1,6.

Коэффициент биологического поглощения селена (K_6), рассчитанный как отношение содержания элемента в медоносных пчелах к его концентрации в перге, отражает в данном случае интенсивность накопления элемента пчелами. В лесостепных экосистемах его значение составляет $K_6 = 1,125$, в степных – $K_6 = 2,481$.

В целом, как показал проведенный анализ, высокий уровень концентраций селена в биогеохимической пищевой цепи медоносных пчел характерен для южного степного района долины Днестра. Это выражается как в содержании элемента в медоносных растениях, с которых пчелы собирают пыльцу и нектар,

так и в вырабатываемых ими продуктах пчеловодства. В конечном итоге, интенсивность и уровень аккумуляции селена пчелами оказывается выше именно в условиях степных экосистем.

4.2.2. Элементный состав компонентов пищевой цепи медоносных пчел в лесостепных и степных экосистемах долины Днестра.

В наземных экосистемах пища играет важную роль в поддержании химического гомеостаза организма наземных животных. Если аккумуляция макроэлементов происходит по ярко выраженному барьерному типу и макроэлементный состав животных остается достаточно стабильным, то для микроэлементов характерен размах концентраций в особях одного вида и для них типичным является безбарьерный тип аккумуляции. Концентрация микроэлементов в организме насекомого зависит от характера питания и даже от конкретной пищи [66, 67]. Медоносные пчелы – типичные фитофаги, пищей которым служит нектар и цветочная пыльца.

Рассмотрим, как различаются по элементному составу пчелы и производимые ими продукты пчеловодства, а также как влияют на дифференциацию элементного состава геохимические условия лесостепного и степного районов долины Днестра. Для этого проанализируем содержание 24 химических элементов в продуктах пчеловодства, образцы которых были отобраны в обоих природных районах.

Усредненные значения позволяют выстроить убывающие последовательности, в которых элементы объединены в группы по порядку их численных значений концентраций (в мг/кг):

1) медоносные пчелы

$$\frac{K, P}{n \cdot 10^4} > \frac{Ca, Mg, Na}{n \cdot 10^3} > \frac{Fe, Zn}{n \cdot 10^2} > \frac{Mn, Si, B, Al, Cu, Sr}{n \cdot 10} > \frac{I, Ni, Se, Pb, Cr, Li, Cd, Sn, Co, V, As}{n \cdot 10^{-1}} > \frac{Hg}{n \cdot 10^{-2}}$$

2) перга

$$\frac{K, P, Ca}{n \cdot 10^3} > \frac{Mg}{n \cdot 10^2} > \frac{Na, Fe, Si, Zn, B, Al, Mn, Cu}{n \cdot 10} > \frac{Sr, Ni}{n \cdot 10^0} > \frac{Se, Pb, I, Cr}{n \cdot 10^{-1}} > \frac{Co, V, Cd, Li, As, Sn}{n \cdot 10^{-2}} > \frac{Hg}{n \cdot 10^{-3}}$$

3) прополис

$$\frac{Ca, K}{n \cdot 10^3} > \frac{Fe, P, Mg, Na}{n \cdot 10^2} > \frac{Al, Si, Zn, Sr, Pb, Mn}{n \cdot 10} > \frac{B, Cu, Co, Cr}{n \cdot 10^0} > \frac{Ni, Sn, I, V, Li, Cd, Se, As}{n \cdot 10^{-1}} > \frac{Hg}{n \cdot 10^{-2}}$$

4) полифлорный мед

$$\frac{K}{n \cdot 10^2} > \frac{P, Ca, Si, Mg, Na}{n \cdot 10} > \frac{B, Fe, Al, Zn}{n \cdot 10^0} > \frac{Sr, Cu, Cr, Mn}{n \cdot 10^{-1}} > \frac{I, Se, Ni, Li, Pb, Sn, Cd, V}{n \cdot 10^{-2}} > \frac{Co, Hg, As}{n \cdot 10^{-3}}$$

В целом можно заметить, что самые высокие уровни концентраций элементов характерны для медоносных пчел. Повышенное содержание многих элементов в организме пчел обусловлено, по мнению исследователей [9, 22], тем, что в процессе переработки нектара в мед многие химические элементы транспортируются в гемолимфу.

Характер распределения рассматриваемых элементов в отделах тела медоносных пчел отражает рисунок 17. С целью приведения концентраций элементов, которые варьируют в пределах шести порядков, к сопоставимому виду и удобства графического представления данных было произведено преобразование исходных значений к нормированному и центрированному виду.

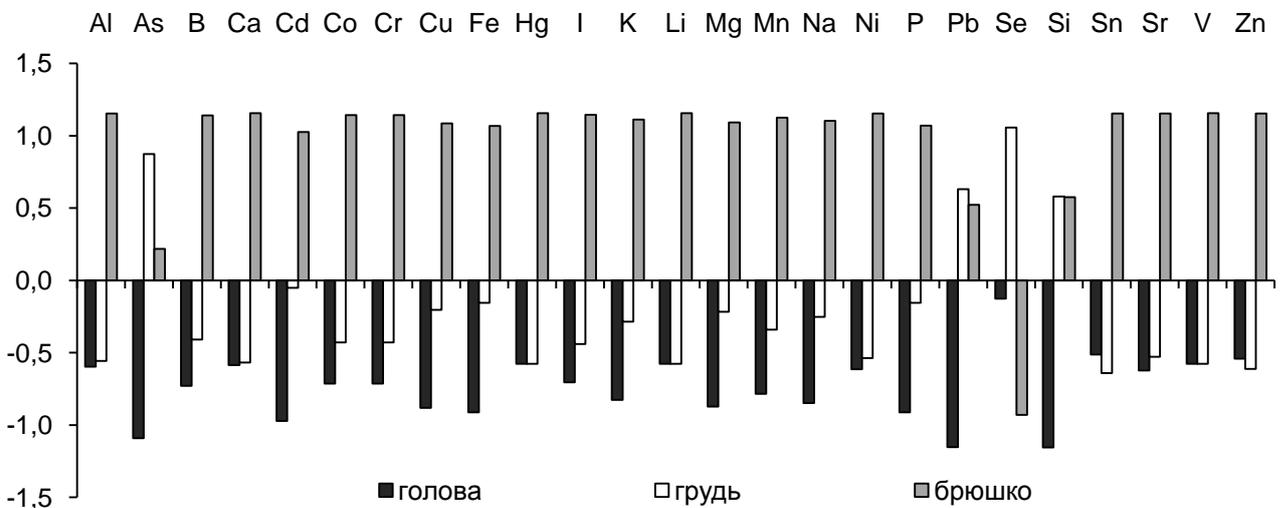


Рисунок 17 – Соотношение концентраций элементов в отделах тела медоносных пчел. По оси ординат приведены центрированные и нормированные значения концентраций элементов.

Из рисунка 17 следует, что подавляющее большинство элементов аккумулируются преимущественно в органах и тканях брюшка, а наименьшие концентрации содержатся в головном отделе. Распределение четырех элементов – мышьяка, свинца, кремния и селена – носит иной характер. Для первых трех характерны более высокие концентрации в грудном отделе и более или менее сниженные концентрации в тканях брюшного отдела. Абсолютно иное распределение концентраций свойственно селену. Сравнение содержания этого элемента в разных отделах тела медоносной пчелы позволяет предположить, что наибольшая потребность в этом элементе возникает в грудных мышцах, ответственных за движения крыльями, где он, вероятно, в составе селенопротеинов участвует в метаболических процессах мышечной ткани [229].

В прополисе и перге многие элементы содержатся в концентрациях на порядок ниже, чем в телах пчёл, а в мёде – ещё на один порядок ниже по сравнению с пергой и прополисом. Такая закономерность наиболее отчетливо прослеживается для большинства макроэлементов (K, Na, Mg, P) и некоторых микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Sr). Концентрации кальция, марганца, алюминия, а также йода и селена находятся на сопоставимых уровнях в теле пчел, перге и прополисе и только в мёде снижаются на один – два порядка. Уникальной особенностью кремния является его сходство содержания в разных компонентах пищевой цепи медоносных пчел.

Отдельно необходимо сказать о содержании токсичных металлов. Среди продуктов, производимых пчелами, особенно выделяется в этом отношении прополис. Содержание в прополисе тяжелых металлов может быть таким же, как в окружающей среде или даже выше [22]. Для кадмия в условиях исследуемой территории характерны повышенные концентрации в прополисе и медоносных пчелах, хотя они в среднем ниже, чем содержание этого токсичного металла в почвах и растениях региона [34]. Те же закономерности характерны и для ртути. Ранее нами было показано, что дикорастущие грибы в данном регионе способны аккумулировать высокие концентрации кадмия и ртути, что вероятно связано с удаленными источниками загрязнения [183, 215].

Содержание свинца в прополисе на порядок выше, чем в перге и пчелах, что по всей вероятности обусловлено особенностями его изготовления. Известно, что при высокой потребности пчелиной семьи в прополисе пчёлы могут использовать для его получения абиогенные источники (например, битум, жидкий асфальт и др.) [50]. Именно по этой причине нам пришлось исключить из статистических расчётов данные по отдельным элементам в прополисе из пасеки г. Сороки, в котором зафиксированы аномально высокие концентрации кальция, кобальта, свинца и стронция.

В таблице 13 обобщены усредненные данные по содержанию изучаемых элементов в разных продуктах пчеловодства, а также в медоносных пчелах лесостепного и степного районов. При сопоставлении содержания элементов в продуктах пчеловодства из разных ландшафтных зон долины Днестра заметны более высокие значения концентраций многих элементов в пищевой цепи степных экосистем. Концентрации макроэлементов (фосфора, калия, кальция, магния, натрия) в разных продуктах пчеловодства не отличаются более чем в 1,6 раз за исключением натрия в прополисе. Более заметны различия для микроэлементов, причем, чем ниже их порядок концентрации, тем более резкими становятся различия. Так, в степном районе пчелы аккумулируют существенно больше (в 2 и более раз) алюминия, хрома, ванадия и олова, а в лесостепном – только бора. В перге содержание олова, свинца, лития, кобальта и хрома, напротив, выше в условиях лесостепи, а никеля, меди и ртути – в степи. Для прополиса характерны более высокие концентрации практически всех элементов в степных экосистемах, в особенности олова и свинца.

В цветочном меде, который пчелы изготавливают в степном районе в 11 раз выше содержание кадмия. В этом же районе мед содержит больше лития, цинка и хрома. В лесостепном районе пчелы могут производить мед с более высоким содержанием олова и свинца. Это связано в первую очередь с ботаническим происхождением меда и в меньшей степени обусловлено географическими и экологическими факторами, влияющими на источники нектара [120].

Таблица 13 – Элементный состав (в мг/кг) продуктов пчеловодства в лесостепном и степном районах долины Днестра

Химические элементы	Пчелы		Перга		Прополис		Мед	
	лесостепь <i>n</i> = 3	степь <i>n</i> = 4	лесостепь <i>n</i> = 2	степь <i>n</i> = 1	лесостепь <i>n</i> = 4	степь <i>n</i> = 3	лесостепь <i>n</i> = 3	степь <i>n</i> = 3
P	11371±2703	9109±1728	3936±618	4821±482	236±62	390±223	64,2±21,6	95,5±24,8
K	16818±6309	10735±2188	5415±1817	4154±415	1194±329	1380±518	379±91	420±109
Ca	1767±393	1695±237	1109±516	1086±109	894±114	1225±399	70,2±17,0	71,2±38,4
Mg	1399±378	1196±226	694±210	669±67	179±28	236±62	22,6±10,5	25,0±7,4
Na	1211±511	1030±201	76,9±4,4	76,7±7,7	71,4±31,9	174±114	23,2±15,9	20,3±19,1
Fe	279±86	302±69	81,8±15,5	54,1±5,4	301±225	448±157	3,6±3,5	2,3±0,6
Zn	151±54	130±30	39,9±11,7	33,2±3,3	31,0±2,4	45,6±15,3	0,546±0,116	1,753±1,749
Mn	65,8±29,8	60,8±20,3	18,0±4,8	22,9±2,3	12,6±10,4	14,2±4,1	65,8±29,8	60,8±20,3
Cu	38,1±5,6	30,7±1,7	6,6±2,5	25,3±2,5	2,9±2,5	4,9±1,8	0,208±0,012	0,251±0,078
Al	18,4±5,2	55,7±26,6	26,3±15,3	17,5±1,8	82,1±64,7	104,9±27,3	1,455±0,776	0,907±0,256
B	92,4±68,6	37,1±10,9	27,5±1,2	19,2±1,9	5,2±2,3	6,7±3,1	10,2±2,5	8,1±2,2
Si	76,0±29,9	50,6±9,0	63,6±29,4	57,9±5,8	48,9±29,0	51,8±26,0	29,0±15,4	43,9±26,6
Sr	10,6±0,4	14,5±2,6	3,8±3,4	6,4±0,6	11,3±4,3	9,0±2,0	0,197±0,134	0,321±0,199
Cr	0,177±0,099	0,419±0,299	0,232±0,172	0,050±0,007	1,002±1,159	1,546±1,256	0,136±0,183	0,314±0,307
Co	0,194±0,090	0,234±0,054	0,113±0,004	0,050±0,007	0,098±0,048	0,182±0,016	0,005±0,004	0,004±0,002
Ni	0,733±0,311	0,688±0,178	0,705±0,247	1,840±0,180	0,914±0,696	0,980±0,417	0,042±0,016	0,054±0,015
V	0,045±0,057	0,210±0,138	0,069±0,058	0,070±0,011	0,188±0,061	0,354±0,187	0,014±0,012	0,008±0,012
I	0,478±0,180	0,264±0,072	0,203±0,095	0,200±0,024	0,351±0,212	0,403±0,033	0,062±0,061	0,075±0,065
Li	0,324±0,154	0,229±0,060	0,070±0,000	0,030±0,005	0,182±0,151	0,199±0,044	0,014±0,005	0,053±0,057
Sn	0,054±0,028	0,340±0,430	0,024±0,009	0,010±0,002	0,547±0,658	1,147±1,701	0,026±0,025	0,012±0,005
Pb	0,619±0,112	0,606±0,234	0,263±0,075	0,090±0,013	2,7±1,6	8,9±6,2	0,027±0,033	0,012±0,008
Cd	0,305±0,272	0,240±0,082	0,065±0,007	0,060±0,009	0,135±0,169	0,260±0,249	0,002±0,001	0,022±0,037
As	0,129±0,042	0,133±0,035	0,028±0,018	0,020±0,004	0,079±0,039	0,137±0,025	0,0009±0,0010	0,0014±0,0005
Hg	0,015±0,013	0,022±0,032	0,004±0,004	0,020±0,003	0,010±0,009	0,018±0,015	0,003±0,001	0,002±0,001

Статистические расчеты с использованием U -критерия показали, что на уровне значимости $p < 0,05$ различия между выборочными данными отсутствуют. При $p < 0,052$ можно считать значимыми различия в содержании меди у медоносных пчел в лесостепном и степном районе, при $p < 0,081$ достоверны различия концентраций для выборок кобальта в прополисе, а при $p < 0,112$ – для йода, алюминия, стронция и ванадия в теле пчел и мышьяка в прополисе.

Региональные особенности аккумуляирования элементов пчелами, а также их концентрирование в продуктах пчеловодства можно выяснить путем сравнения данных таблицы 13 с имеющимися данными, полученными из других регионов и биогеохимических провинций.

Сравнение результатов настоящего исследования с литературными данными [161, 162] позволяет сделать вывод о более высоком (иногда существенно) содержании макроэлементов и некоторых металлов в перге, прополисе и пчелах исследуемой территории, чем в Днестровско-Прутском междуречье. В частности, пчелы в долине Среднего и Нижнего Днестра аккумулируют в 5,9 раз больше марганца, в 3,8 раза – кальция и в 1,5–2 раза – магния, калия, натрия, железа, цинка и меди. В то же время концентрации хрома и кобальта у пчел исследуемого района оказались на порядок ниже, чем в условиях экосистем Днестровско-Прутского междуречья. Перга, произведенная пчелами в долине Днестра, отличается более высоким содержанием кальция, калия, натрия, фосфора и марганца, при этом концентрации кобальта и хрома в среднем также на порядок ниже. Прополис в исследуемом районе содержит сходные с указанными в литературных источниках концентрации марганца, меди, железа и магния, но больше кобальта, калия и значительно меньше кальция, фосфора, никеля, хрома и цинка.

Более детально особенности концентрирования рассматриваемых макро- и микроэлементов в долине Днестра можно оценить, используя рисунок 18. Для сравнительного анализа были выбраны три региона биосферы, из которых были получены данные по основным изучаемым продуктам пчеловодства.

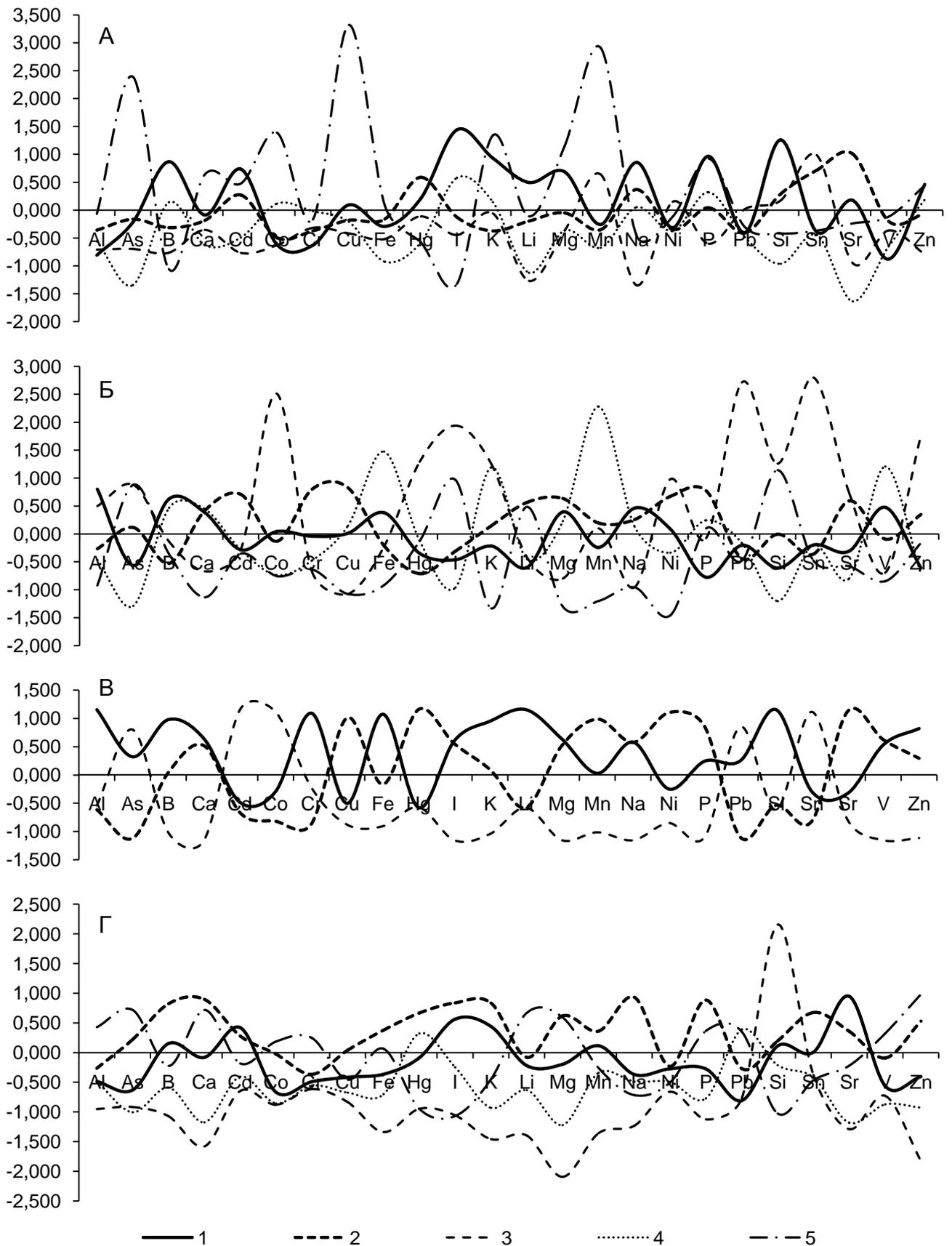


Рисунок 18 – Соотношение элементного состава медоносных пчел (А), меда (Б), перги (В) и прополиса (Г) из различных регионов. По оси ординат приведены центрированные и нормированные значения концентраций элементов. Регионы: долина Днестра (1 – лесостепь, 2 – степь); Россия, Европейская часть (3 – Московская обл., 4 – Курская обл.); Монголия (5 – Хэнтийский аймак).

Согласно биогеохимическому районированию, разработанному В.В. Ковальским и дополненному В.В. Ермаковым и С.Ф. Тютиковым [20], Московская область относится к таежно-лесному нечерноземному региону, Курская область, как и долина Среднего Днестра, – это лесостепной черноземный регионы биосферы, а Хэнтийский аймак Монголии находится на границе горных и степных районов.

Из рисунка 18 (А–Г) следует, что в лесостепном и степном районах долины Днестра не наблюдается крайних значений концентраций элементов, и кривые на графике редко выходят за пределы нормированных значений от 1,0 до –1,0. Такая особенность накопления элементов в продуктах пчеловодства подтверждает относительно сбалансированные почвенно-геохимические условия долины Днестра, где нет резко выраженного избытка или дефицита рассматриваемых микроэлементов [56].

Достаточно близки к данному региону концентрации элементов в Курской области России, относящейся к той же биогеохимической провинции. Заметим, что в этом субрегионе биосферы уровень аккумуляции многих элементов ниже, чем в долине Днестра. Более существенны различия в содержании отдельных элементов в Московской области и Монголии, что свидетельствует об иной биогеохимической обстановке, обуславливающей преимущественное накопление одних и низкие концентрации других элементов в продуктах пчеловодства.

Как видно на рисунке 18А, в биогеохимических условиях Хэнтийского аймака Монголии пчелы способны накапливать очень высокие концентрации кобальта, меди, марганца и мышьяка, а горные районы способствуют низкому содержанию йода в насекомых. В Курской области заметно ниже аккумуляция пчелами стронция и мышьяка. В цветочном меде (рис. 18Б) вариабельность концентраций элементов выражена более существенно в зависимости от региона производства. Так, в Московской области мед отличается повышенным содержанием кобальта, олова, цинка, йода, кремния, а также токсичных металлов – свинца и ртути. В Курской области сохраняется пониженное содержание в меде мышьяка, кремния и стронция, в то же время значительно выше содержание

железа, марганца, ванадия и калия. Перга, производимая пчелами в Московской области, по сравнению с пергой из долины Днестра отличается более низким содержанием бора, магния, марганца, цинка, ванадия, йода, а также макроэлементов – калия, натрия, фосфора и кальция (рис. 18В). Прополис из того же региона также характеризуется пониженным содержанием практически всех рассматриваемых элементов за исключением кремния (рис. 18Г). Обратим внимание также на более высокое содержание кадмия и ртути в прополисе из долины Днестра.

Для изучения сходства элементного состава продуктов пчеловодства из разных пастек, находящихся в лесостепном и степном районах исследуемой территории, был проведен кластерный анализ. Его результаты отражены в виде дендрограмм, изображенных на рисунке 19. В лесостепном районе находятся пастеки г. Сороки, с. Хрустовая, с. Белочи, а со степным районом соотносятся пастеки сел Кочиеры, Колосово, Ново-Андрияшевка и г. Бендеры.

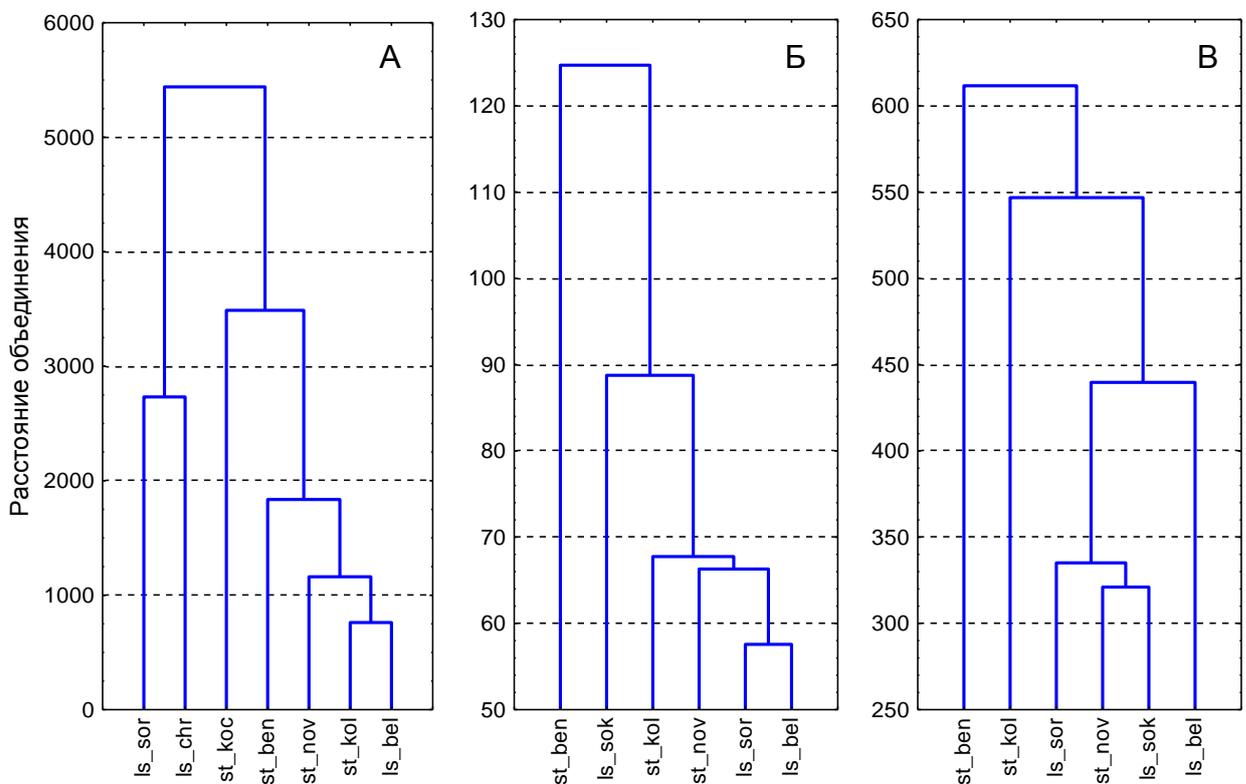


Рисунок 19 – Дендрограммы сходства элементного состава продуктов пчеловодства, произведенных на пастеках в долине Днестра (метод одиночной связи, евклидово расстояние). *А* – медоносные пчелы, *Б* – полифлорный мед, *В* – прополис. *Пастеки лесостепного района:* ls_sor – г. Сороки, ls_chr – с. Хрустовая, ls_sok – с. Соколовка, ls_bel – с. Белочи. *Пастеки степного района:* st_koc – с. Кочиеры, st_kol – с. Колосово, st_ben – г. Бендеры, st_nov – с. Ново-Андрияшевка.

Дендрограмма на рисунке 19А достаточно явственно разделяется на расстоянии 5000 на два кластера, в одном из которых находятся пасеки степного района, в другом – лесостепного. Исключение составляют лишь пасека из с. Белочи, которая находится в лесостепной зоне, но на рисунке объединена в одну группу с пасеками степного района. Вероятно, это связано с тем, что пчелы из этой пасеки собирают нектар и пыльцу с растений на степных почвах – черноземах типичных и обыкновенных, что обуславливает сходные почвенно-геохимические условия со степным районом.

Порядок объединения в кластеры изменяется в меде и прополисе. Здесь также наблюдается изначальное разветвление на два кластера (на расстоянии объединения равном 120 для меда и равном 600 в прополисе), при этом в отдельном кластере находится мед и прополис пасеки г. Бендеры (рис. 19 Б, В).

Таким образом, в разных ландшафтных зонах долины Днестра более выражены различия в элементном статусе у медоносных пчел, чем в производимых ими продуктах. В целом, содержание многих элементов выше в южном степном районе, а для отдельных элементов можно наблюдать широкие пределы колебания их концентраций.

4.2.3. Соотношение содержания элементов в компонентах пищевой цепи медоносных пчел и его влияние на аккумуляцию селена

Известно, что баланс химических элементов в живых организмах является основой их нормальной жизнедеятельности, а их взаимодействие имеет такое же значение, как дефицит или токсичность. Важным аспектом аккумуляции элемента является взаимосвязь его поступления в организм животного с элементами-антагонистами и синергистами, причем проявление антагонизма и/или синергизма зависит от определенного соотношения химических элементов в отдельных звеньях пищевых цепей [20, 213]. При изучении взаимосвязи элементов в пищевых цепях с участием насекомых необходимо учитывать

существенные различия в физиологических потребностях насекомых и позвоночных животных в отношении отдельных химических элементов, обусловленных различиями в физиологии и морфологии этих групп животных [249].

С целью изучения взаимосвязи концентраций макро- и микроэлементов в организме медоносных пчел, в меде и прополисе был проведен корреляционный анализ всего массива данных, приведенных к нормированному и центрированному виду. На основе корреляционных матриц (прил. Б, табл. Б.17–Б.19) проведен кластерный анализ и построены дендрограммы, позволяющие оценить внутреннюю структуру связей (рис. 20–22).

На рисунке 20 графически отображены результаты кластерного анализа взаимосвязи концентраций рассматриваемых элементов в медоносных пчелах. Из анализа дендрограммы следует, что на расстоянии объединения 1,0 выделяются три ассоциации элементов, первая из которых включает 13 элементов (от селена до марганца), вторая объединяет только 2 элемента (олово и ртуть), а в третью входят 10 оставшихся элементов, большинство из которых металлы, за исключением мышьяка.

Подобное распределение элементов позволяет рассматривать первую группу как эссенциальные элементы-синергисты (за исключением кадмия), концентрации которых тесно взаимосвязаны в организме пчел. В этой группе на расстоянии 0,114 выделяется кластер, объединяющий калий, магний и фосфор с цинком. Концентрации макроэлементов сильно коррелированы (коэффициенты корреляции¹ составляют для пар калий–магний $r = +0,921$, фосфор–калий $r = +0,888$, фосфор–магний $r = +0,890$) и взаимосвязаны с цинком ($r = +0,772$ магний, $r = +0,713$ калий, $r = +0,609$ фосфор), что отражает одновременное накопление этих элементов и, вероятно, их тесную взаимосвязь в метаболизме. Стоит отметить, что с увеличением содержания в организме пчел магния ($r = +0,590$) и цинка ($r = +0,677$) возрастают концентрации кадмия, обуславливающие объединение с этими элементами в один кластер на расстоянии 0,191. Подобные

¹ Здесь и далее приведены только статистически значимые коэффициенты корреляции

зависимости является следствием сравнительно невысоких концентраций этого токсичного металла, составляющие в среднем по выборке $0,201 \pm 0,145$ мг/кг.

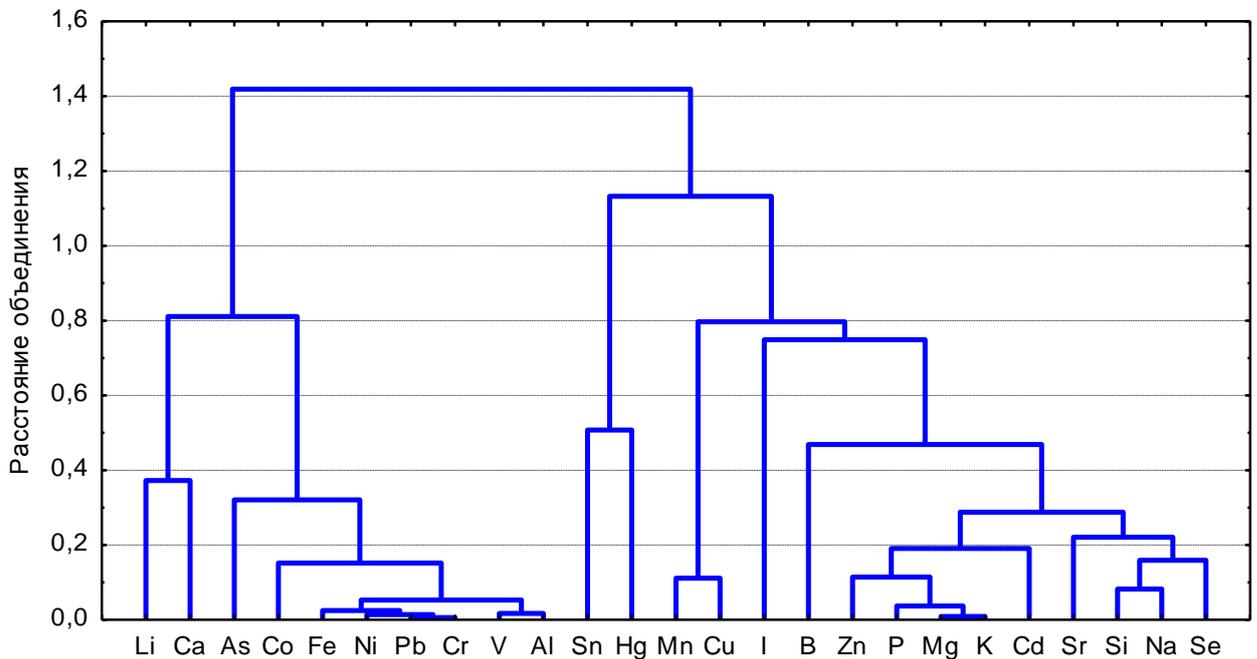


Рисунок 20 – Дендрограмма связи концентраций макро- и микроэлементов в организме медоносных пчел. Метод объединения: невзвешенное попарное среднее; метрика расстояния: $1-r$ Пирсон

В отдельную группу на расстоянии 0,221 выделяются четыре элемента – селен, натрий, кремний и стронций. Причиной данной кластеризации является синергические связи натрия с кремнием ($r = +0,656$), селеном ($r = +0,678$) и стронцием ($r = +0,593$), а также селена с кремнием ($r = +0,554$) и стронцием ($r = +0,529$). Гораздо слабее и меньше с эссенциальными элементами коррелированы концентрации бора и йода, а также марганца и меди, обособленные на дендрограмме в отдельные кластеры. Последние взаимосвязаны сильной положительной корреляционной зависимостью ($r = +0,814$).

Основной причиной выделения ртути и олова в отдельный кластер является отсутствие значимых корреляционных связей с содержанием всех рассматриваемых элементов ввиду их очень низких концентраций, при этом значения коэффициентов корреляции с этими металлами не превышают $r = \pm 0,340$.

Достаточно явно обособлена на дендрограмме рисунка 20 третья группа элементов, большинство из которых проявляют антагонизм к макро- и

микроэлементам первой группы. Так, например, наиболее выражен антагонизм между фосфором и алюминием ($r = -0,719$), ванадием ($r = -0,686$), хромом ($r = -0,628$), свинцом ($r = -0,599$). С кремнием отрицательно коррелированы те же металлы – алюминий ($r = -0,645$), ванадий ($r = -0,569$), хром ($r = -0,550$). Заметен также антагонизм металлов с калием, натрием, магнием, цинком, селеном и стронцием. Следует указать, что концентрации алюминия, ванадия, железа, никеля, свинца и хрома очень тесно взаимосвязаны (коэффициенты корреляции не менее $r = +0,704$). К этому кластеру примыкает кобальт на расстоянии объединения 0,152, который, соответственно, коррелирует с этими металлами несколько слабее. В целом, данная закономерность вполне адекватно отражает накопление металлов пчелами в процессе переработки нектара в мед, что подтверждает высказанные исследователями предположения [9, 22].

В связи с избирательным характером поглощения элементов и преобразованием первичного элементного состава нектара пчелами, иной характер носят взаимосвязи элементов в цветочном меде (рис. 21). Очевидно, что концентрации большинства рассматриваемых элементов слабо взаимосвязаны, а общее количество статистически значимых коэффициентов корреляции в меде снижено.

Анализ дендрограммы, изображенной на рисунке 21, показывает, что в меде также выделяются три основных кластера (расстояние объединения 1,0), однако элементы в большинстве своем сгруппированы иначе, чем на предыдущем рисунке. Первая группа при этом также включает макроэлементы, селен и стронций. Кроме того, с ними ассоциированы металлы – марганец, железо и никель. Наиболее тесной оказалась связь концентраций натрия и кальция ($r = +0,923$), а с кальцием коррелирует магний ($r = +0,674$), объединенный в один кластер с этими элементами на расстоянии 0,285. Результаты корреляционного анализа также свидетельствуют о сопряженной аккумуляции в цветочном меде железа и марганца ($r = +0,691$), марганца и калия ($r = +0,778$), фосфора и стронция ($r = +0,804$), а также фосфора и селена ($r = +0,674$).

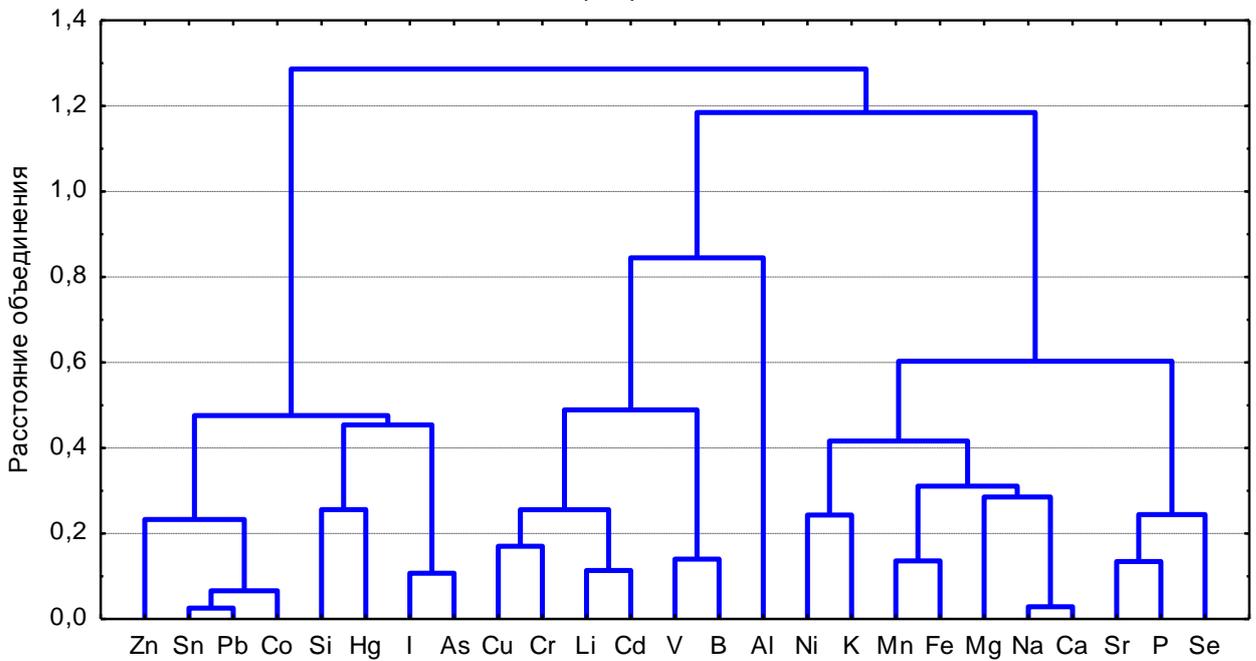


Рисунок 21 – Дендрограмма связи концентраций макро- и микроэлементов в полифлорном меде. Метод объединения: невзвешенное попарное среднее; метрика расстояния: $1-r$ Пирсон

Вторая группа, включающая семь элементов, на расстоянии 0,845 разделяется на два кластера. Выделение алюминия в отдельный кластер обусловлено его слабой связью со всеми рассматриваемыми элементами. Между остальными элементами наблюдаются положительные корреляционные связи: бор и ванадий ($r = +0,690$), кадмий и литий ($r = +0,881$), кадмий и медь ($r = +0,838$), кадмий и хром ($r = +0,814$), хром и медь ($r = +0,671$). Некоторые из рассматриваемых элементов положительно коррелируют с элементами первой группы (например, хром и магний с коэффициентом корреляции $r = +0,669$), но антагонистичны к отдельным элементам, образующим третью группу, например, ванадий и мышьяк ($r = -0,864$), ванадий и йод ($r = -0,753$).

Третья группа объединяет восемь элементов, концентрации которых положительно коррелируют между собой, но антагонистичны по отношению к элементам первой группы и некоторым элементам второй. Так, концентрации свинца увеличиваются одновременно с содержанием олова ($r = +0,916$) и кобальта ($r = +0,911$), содержание олова – с кобальтом ($r = +0,849$), йод – с мышьяком ($r = +0,845$) и кремнием ($r = +0,664$). В то же время, чем выше в меде концентрации ртути, тем ниже содержание кальция ($r = -0,701$) и селена ($r = -0,639$), с

повышением содержания мышьяка снижаются концентрации ванадия ($r = -0,864$), а в меде с высоким содержанием меди меньше концентрация йода ($r = -0,652$). Общее количество антагонистических взаимодействий с элементами этой группы максимально, что особенно характерно для ртути, мышьяка, свинца и цинка.

В целом, подобный характер взаимосвязи концентраций элементов и особенности кластеризации по всей вероятности свидетельствуют о разной степени извлечения элементов пчелами из нектара в процессе изготовления меда. Наиболее сильно извлекаются токсичные элементы (Hg, Pb, As), входящие в состав третьей группы, в меньшей степени этому подвержены элементы первой группы, а вторая группа в этом отношении занимает промежуточное положение.

Взаимосвязь элементов в прополисе проиллюстрирована на дендрограмме рисунка 22. Характер разделения на кластеры взаимосвязей элементов в прополисе во многом сходен с таковым для медоносных пчел (рис. 20), однако ввиду значительно большего количества значимых и тесных корреляций концентраций элементов в прополисе аналогичное разделение взаимосвязей на три ассоциации наблюдается на расстоянии объединения 0,8.

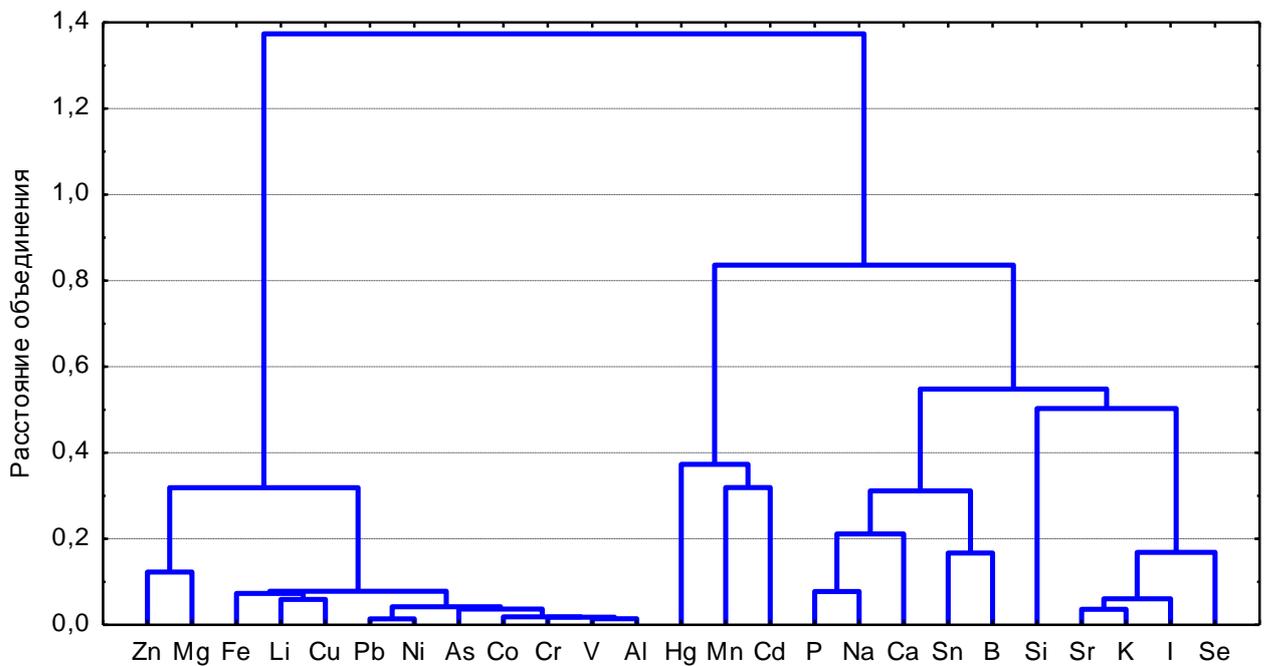


Рисунок 22 – Дендрограмма связи концентраций макро- и микроэлементов в прополисе. Метод объединения: невзвешенное попарное среднее; метрика расстояния: $1-r$ Пирсон

Из первой группы, объединяющей 10 элементов, выпадает магний, который все же сохраняет взаимосвязь с фосфором ($r = +0,724$) и тесно коррелирует с кальцием ($r = +0,823$) и натрием ($r = +0,767$). В этой группе также присутствуют калий, йод, кремний, селен, стронций и бор, концентрации которых в прополисе возрастают совместно. Это подтверждают значения коэффициентов корреляции, составляющие для отдельных пар элементов не менее $r = +0,600$.

Причиной дихотомического разделения на расстоянии объединения 0,836 и выделения в отдельный кластер трех элементов (кадмия, марганца и ртути) служит их взаимосвязь, иногда очень тесная, с некоторыми элементами первой и третьей групп. В частности, марганец коррелирует с литием ($r = +0,733$), кальцием ($r = +0,713$), магнием ($r = +0,603$), натрием ($r = +0,597$), а с оловом связаны концентрации и марганца ($r = +0,640$), и кадмия ($r = +0,915$). Между собой наиболее сильно связаны концентрации кадмия и марганца ($r = +0,839$), а корреляция кадмия и ртути оказалась слабее ($r = +0,618$).

Наиболее крупный кластер, объединяющий 11 металлов и мышьяк, составляет третью группу достаточно тесно коррелированных элементов. В отличие от данных автора работы [174], в наших образцах прополиса больше значимых взаимосвязей концентраций металлов (свинца и никеля, цинка с магнием и железом и др.), в то же время отсутствует взаимосвязь содержания свинца и кадмия.

Связи между алюминием, ванадием, хромом, кобальтом, мышьяком, никелем и свинцом характеризуются высокими значениями коэффициентов корреляции (в большинстве случаев не менее +0,750). К этим элементами примыкают медь, железо и литий, связь с которыми у рассмотренных элементов характеризуется коэффициентами корреляции от $r = +0,580$ (железо и хром, никель и медь) до $r = +0,858$ (ванадий и медь). Наибольшее количество антагонистических взаимодействий концентраций элементов в прополисе характерно для элементов этой группы с селеном.

Характер взаимосвязи элементов с селеном в прополисе, а также в медоносных пчелах и меде позволяет детально оценить таблица 14. В связи с тем,

что корреляция Пирсона (r) служит мерой только линейной взаимосвязи, не применима к распределениям, отличным от нормального, и неустойчива к выбросам, для более объективной оценки зависимостей был также проведен расчет корреляции Спирмена (R) (прил. Б, табл. Б.20–Б.22), которая служит мерой силы монотонной взаимосвязи и не требует принадлежности выборочных данных закону нормального распределения.

Таблица 14 – Коэффициенты корреляции между элементами в медоносных пчелах, меде и прополисе

Продукты пчеловодства	Элементы	Выборка по долине Днестра				Общая выборка			
		r_1	p	R_1	p	r_2	p	R_2	p
Пчелы	Se–B	0,209	0,653	0,143	0,760	0,321	0,264	0,888	0,0001
	Se–I	–0,390	0,389	0,214	0,645	0,097	0,741	0,677	0,022
	Se–Na	0,508	0,244	0,607	0,148	0,678	0,008	0,802	0,001
	Se–Si	0,289	0,529	0,107	0,819	0,554	0,040	0,465	0,117
	Se–Sr	0,472	0,285	0,429	0,337	0,529	0,052	0,599	0,031
	Se–Pb	–0,110	0,814	–0,071	0,879	–0,253	0,383	–0,600	0,030
Мед	Se–P	0,801	0,055	0,771	0,072	0,674	0,033	0,407	0,243
	Se–Sr	0,699	0,123	0,771	0,072	0,569	0,086	0,634	0,049
	Se–Hg	–0,753	0,084	–0,772	0,072	–0,639	0,047	–0,351	0,319
Прополис	Se–B	0,571	0,181	0,143	0,760	0,589	0,044	0,364	0,245
	Se–I	0,427	0,399	–0,107	0,819	0,660	0,027	0,655	0,029
	Se–K	0,170	0,716	0,214	0,645	0,460	0,133	0,580	0,048
	Se–Si	0,375	0,407	–0,071	0,879	0,586	0,045	0,503	0,095
	Se–Al	–0,299	0,516	–0,321	0,482	–0,689	0,012	–0,650	0,022
	Se–Co	–0,227	0,665	–0,203	0,700	–0,626	0,039	–0,651	0,030
	Se–Cr	–0,481	0,275	–0,571	0,180	–0,698	0,012	–0,811	0,001
	Se–Sn	0,705	0,077	0,500	0,253	0,650	0,022	0,455	0,137
	Se–Sr	0,501	0,311	0,371	0,468	0,575	0,064	0,582	0,060
	Se–V	–0,777	0,040	–0,893	0,007	–0,745	0,005	–0,648	0,023
	Se–Pb	–0,197	0,709	–0,086	0,872	–0,703	0,016	–0,764	0,006

Примечание – Объем выборок составил для пчел $n_1 = 7$ и $n_2 = 13–14$, меда $n_1 = 6$ и $n_2 = 10$, прополиса $n_1 = 6–7$ и $n_2 = 11–12$ долины Днестра и всего массива данных соответственно. Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$.

По мнению А.А. Киста [45], взаимодействие элементов целесообразно рассматривать только при их нормальных концентрациях лишь для фоновых условий, при которых соблюдается физиологический синергизм и антагонизм элементов в биосфере. Учитывая сравнительно благоприятные геохимические условия исследуемого района в отношении изучаемых элементов, концентрации которых «находятся ни в недостатке, ни в избытке» [56, с. 89], представляется

актуальным изучение региональных особенностей накопления селена пчелами и содержания этого элемента в продуктах пчеловодства долины Днестра в аспекте взаимосвязи с другими макро- и микроэлементами. Из анализа таблицы 14 следует, что в выборках из долины Днестра практически нет статистически значимых коэффициентов корреляции за исключением антагонистической взаимосвязи с ванадием в прополисе. Очень близким по уровню значимости к заданному является коэффициент для пары селен–фосфор в меде.

Наиболее общие закономерности взаимосвязи концентраций элементов в продуктах пчеловодства можно выявить на основе общей выборки при включении в анализ данных по биогеохимическим провинциям с более низким содержанием селена в среде (регионы России, аймаки Монголии). Для многих пар элементов наблюдается увеличение силы корреляционной связи при сохранении её характера (табл. 14). В целом, используемые статистические методы позволяют говорить о синергизме селена в организме пчел с натрием и стронцием. В цветочном меде сходные результаты параметрического и непараметрического корреляционного анализа показаны для концентраций селена и стронция. Снижение содержания селена в прополисе связано с ванадием, свинцом, хромом, алюминием и кобальтом, и, напротив, йод может накапливаться в этом продукте пчеловодства вместе с селеном. Заметим, что селен во всех трех случаях по характеру взаимодействий объединен в одну группу с эссенциальными макро- и микроэлементами (рис. 20–22) и синергически связан со стронцием (табл. 14).

Выявленные корреляционные связи селена с натрием и стронцием в организме медоносных пчел не характерны для растительного организма [213]. Однако о существовании подобных зависимостей упоминается в исследованиях на позвоночных животных. В частности, согласно литературным данным, корреляция между концентрациями селена и стронция обнаружена в яйцах птиц водно-болотных экосистем [288, с. 94], а в работе [333, с. 113] сообщается о возможном синергическом эффекте натрия по отношению к селену.

Анализ доступной литературы по изучаемому вопросу в основном показал сопоставимость результатов настоящей работы с данными, полученными

исследователями в разных регионах мира (табл. 15): во многих случаях значения коэффициентов корреляции характеризуют сходный характер взаимосвязи концентраций элементов. Однако сравнительный анализ осложняется тем обстоятельством, что исследований, затрагивающих зависимости концентраций в разных продуктах пчеловодства немного, а спектр рассматриваемых элементов, как правило, небольшой. Наиболее часто изучаются взаимосвязи элементов в меде, однако и здесь сопоставимость результатов снижается, т.к. в общие выборки для корреляционного анализа авторы включают данные по содержанию элементов в разных видах меда [120, 165]. Выборочные данные, на которых основывается настоящее исследование, характеризуют концентрации элементов только полифлорного меда. Как известно, разные виды меда, которые изготавливают пчелы на основе нектара различных видов растений или «медвяной росы» (падевый мед), могут очень существенно отличаться по элементному составу [120, 263, 298].

Тем не менее, как видно из таблицы 15, наши данные подтверждают взаимосвязь содержания в меде кальция и магния, марганца и железа, меди и кадмия, а также калия и марганца. В прополисе сходный характер имеют зависимости концентраций кальция и магния; хрома с никелем и свинцом; меди с мышьяком и хромом; железа и алюминия; цинка с железом и кобальтом; магния и фосфора; свинца и никеля. Данные о взаимосвязи содержания элементов в организме пчел очень скудные, при этом характер корреляции марганца и меди оказался подобным тому, что указан в литературе. В остальных случаях уровень значимости коэффициентов корреляции оказался ниже принятого.

Таким образом, в настоящем разделе впервые приводятся подробные результаты исследования элементного состава организма пчел, а также меда и прополиса, которые при сравнении с имеющимися в литературе данными свидетельствуют о слабой разработанности данной проблемы.

Таблица 15 – Коэффициенты корреляции (r) элементов в меде, медоносных пчелах и прополисе по литературным данным и результатам настоящего исследования

Мед					
Элементы	Коэффициенты корреляции		Элементы	Коэффициенты корреляции	
	литературные данные	результаты исследования		литературные данные	результаты исследования
Ca–Mg	0,64⁷	0,674	Mn–Fe	0,474⁶	0,691
Ca–Na	–0,24⁷	0,923		0,27⁷	
Ca–K	0,535⁸	0,576		0,644⁸	
Mg–K	0,35⁷	0,551	Mn–Ni	0,425⁶	0,378
	0,609⁸		Mn–Cu	0,486⁶	0,237
Mg–Na	–0,24⁷	0,559	Mn–Zn	0,408⁶	–0,145
Fe–Ca	0,44⁷	0,441	Mn–Cd	0,532⁶	0,059
	0,677⁸		Mn–Ca	0,55⁷	0,528
Fe–Mg	0,24⁷	0,197		0,765⁸	
Fe–Na	–0,21⁷	0,507	Mn–K	0,33⁷	0,778
Fe–Ni	0,665⁶	0,273	Mn–Mg	0,85⁷	0,478
Fe–Cu	0,564⁶	0,293	Mn–Na	–0,34⁷	0,396
Fe–Zn	0,755⁶	–0,168		0,466⁸	
	0,18⁷		Cu–Ca	0,18⁷	–0,045
Fe–Cr	0,262⁶	–0,167	Cu–Mg	0,20⁷	0,367
Fe–Cd	0,574⁶	–0,005		0,527⁸	
	0,27⁷		Cu–Zn	0,542⁶	–0,088
Fe–Pb	0,362⁶	–0,114	Cu–Cd	0,848⁶	0,838
Zn–Ca	0,23⁷	–0,227	Ni–Cu	0,786⁶	0,219
Zn–Cd	0,612⁶	–0,088	Ni–Zn	0,609⁶	0,530
Zn–Pb	0,248⁶	0,576	Ni–Cd	0,836⁶	0,023
Pb–Cr	0,222⁶	–0,183	Cd–Ca	0,20⁷	–0,363
Медоносные пчелы			Прополис		
Элементы	Коэффициенты корреляции		Элементы	Коэффициенты корреляции	
	литературные данные	результаты исследования		литературные данные	результаты исследования
Cu–Cd	0,364¹	0,269	Cu–As	0,495³	0,635
Cu–Se	0,369¹	–0,268	K–Al	0,29⁴	–0,288
Cd–Pb	0,541¹	–0,152	K–Fe	0,32⁴	–0,102
Cu–Mn	0,56–0,82²	0,814	K–P	0,28⁴	0,368
Cu–Ni		–0,195	K–Pb	0,33⁴	–0,478
Cu–K	–0,63–0,72²	0,594	K–Cu	0,26⁴	–0,211
Cu–Mg		0,529	Fe–Al	0,57⁴	0,799
Pb–K		–0,404	Fe–Ca	0,36⁴	0,129
Pb–Mg		–0,352	Fe–Mg	0,35⁴	0,546
Fe–K		–0,175	Fe–Zn	0,31⁴	0,657
Fe–Mg		–0,070	Mg–Ca	0,97⁴	0,823
			Mg–P	0,31⁴	0,724
Примечание Литературные источники: ¹ [280]; ² [29]; ³ [281]; ⁴ [188]; ⁵ Totic et al., 2017; ⁶ [120]; ⁷ [303]; ⁸ [165]. Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, статистически значимые при $p < 0,05$			Cr–Ni	0,90⁴	0,893
			Cr–Cu	0,944⁵	0,728
			Cr–Pb	0,656⁵	0,923
			Pb–Ni	0,670⁵	0,865
			Zn–Co	0,777⁵	0,612

4.3. Миграция и биоаккумуляция селена в лентических водных экосистемах

До настоящего времени исследования миграции селена в водных экосистемах Долины Днестра ограничивалось лишь изучением распределения селена в воде [35], донных отложениях [33] и водных растениях [43]. В заключительном разделе впервые приводятся результаты системного исследования миграции селена в пищевых цепях водных экосистем долины Среднего и Нижнего Днестра и роли насекомых в этих процессах. Исследованием были охвачены две водные экосистемы – Кучурганское водохранилище-охладитель Молдавской ГРЭС, а также Ягорлыкская заводь Дубоссарского водохранилища, отличающиеся по уровню и характеру антропогенной нагрузки.

Выбор полигонов для исследования неслучаен. Известно, что селен наиболее эффективно аккумулируется в лентических водных экосистемах с замедленным водообменом и небольшой глубиной [117, 123]. Поэтому гидроэкосистемы такого типа являются одними из наиболее уязвимых к антропогенному загрязнению селеном, приводящему к проявлению токсических эффектов у организмов высших трофических уровней [225].

4.3.1. Содержание селена в компонентах водных биоценозов

Биогеохимический цикл селена в водных экосистемах характеризуется преобладанием биологически опосредованных процессов [257, 302]. Селен может подвергаться биоконцентрированию и превышать изначальные концентрации в воде в 100–30000 раз в гидробионтах, служащими пищей для рыб, птиц и млекопитающих [225]. Рассмотрим, в какой степени селен аккумулируется организмами водных биоценозов долины Днестра, для чего проанализируем данные, обобщенные в таблице 16.

Таблица 16 – Содержание селена (мкг/кг) в некоторых компонентах гидробиоценозов долины Днестра

Компонент водного биоценоза	<i>n</i>	$\bar{X} \pm S$	<i>R</i> (min–max)	<i>M</i>
Растения				
фитопланктон	2	487±22	471–502	487
зеленые водоросли <i>Cladophora</i> sp.	2	713±398	431–994	713
роголистник <i>Ceratophyllum demersum</i>	5	1514±1902	580–4913	712
ряска трехдольная <i>Lemna trisulca</i>	3	3488±3969	882–8056	1526
тростник <i>Phragmites australis</i>	6	580±869	182–2353	240
Моллюски				
дрейссена <i>Dreissena polymorpha</i>	2	2278±1177	1445–3110	2278
катушка роговая <i>Planorbis corneus</i>	3	3387±2207	1678–5878	2605
прудовик большой <i>Lymnaea stagnalis</i>	5	3308±4589	758–11394	968
Ракообразные				
зоопланктон (<i>Copepoda</i> , <i>Cladocera</i>)	2	1484±146	1380–1587	1484
бокоплав <i>Dikerogammarus</i> sp.	4	1347±239	1120–1617	1326
Насекомые				
гребляк <i>Sigara</i> sp.	2	1299±233	1134–1463	1299
плавт <i>Ilyocoris cimicoides</i>	5	3136±1505	1102–4750	2920
личинки стрекоз <i>Zygoptera</i>	5	1549±723	841–2656	1309
личинки стрекоз <i>Anisozygoptera</i>	4	2960±3409	475–8000	1682
личинки <i>Hydradephaga</i>	3	2684±1387	1137–3816	3098
плавунец <i>Cybister lateralimarginalis</i>	2	8966±2242	7380–10551	8966
личинки <i>Hydrophilidae</i>	2	2147±1609	1009–3284	2147
Рыбы				
карась серебряный <i>Carassius gibelio</i> *	2	2120±1307	1196–3044	2120
бычок-песочник <i>Neogobius fluviatilis</i>	4	4876±4217	1424–11017	3531
окунь речной <i>Perca fluviatilis</i> *	5	2792±1784	938–4705	2133
Примечание: * – содержание селена приведено для мышечной ткани. В остальных случаях данные указаны для целого организма.				

Поглощение селена фитопланктоном отличается от поглощения металлов. Биоаккумуляция селена водорослями – это активный процесс, опосредованный белками-переносчиками [305] и зависящий от химической формы элемента [117]. Как следует из таблицы 16, в водных экосистемах исследуемого региона концентрации селена в фитопланктоне невысокие и варьируют в пределах 471–502 мкг/кг. Роль фитопланктона в миграции селена состоит в конвертации неорганических форм элемента в органические, такие как селеноаминокислоты [166], в связи с чем фитопланктон является важным источником селена в пищевой цепи.

Другие представители автотрофного компонента водных экосистем – зеленые водоросли – характеризуются низкой степенью обогащенности селеном,

что, возможно, отражает более слабую клеточную потребность в элементе или напротив, сильную регуляцию поглощения селена [305]. В водоемах долины Днестра один из видов перифитонных зеленых водорослей, *Cladophora* sp., аккумулирует от 431 до 994 мкг/кг селена, что характеризует более интенсивную аккумуляцию элемента по сравнению с микроводорослями фитопланктона (табл. 16). Согласно данным нашей работы [43], концентрации селена в других видах водорослей (*Mougeotia* sp.) в гидроэкосистеме Кучурганского водохранилища могут достигать 2917 мкг/кг. Подобно фитопланктону, перифитонные водоросли способствуют преобразованию селена в биодоступные формы [132, 258], в связи с чем они также являются существенным источником элемента для консументов.

Высшая водная растительность (гидрофиты) характеризуется более высокими концентрациями селена по сравнению с водорослями, являясь источником биодоступных форм элемента, но при этом гидрофиты способны вырабатывать значительное количество летучих соединений селена [140, 191]. В частности показано, что такой способностью обладает тростник [293] и рдест [343]. Из таблицы 16 видно, что наиболее активно накапливает элемент ряска *Lemna trisulca*, его концентрации в которой могут достигать в экосистеме Кучурганского водохранилища 8056 мкг/кг. Заметим, что для этого растения значение медианы в 2,3 раза меньше среднего значения. Это косвенно указывает на аномальность таких высоких концентраций элемента, накопление которых носит локальный характер. Почти в два раза ниже по сравнению с ряской концентрации элемента в роголистнике *Ceratophyllum demersum* – 1514±1902 мкг/кг. Ранее для исследуемого региона указывалось, что среднее содержание элемента в этом гидрофите составляет 1133 мкг/кг и варьирует в диапазоне 712–2040 мкг/кг [43]. Наши данные свидетельствуют о более широкой вариабельности концентраций селена в роголистнике, входящих в диапазон от 580 до 4913 мкг/кг.

Представитель экологической группы гелофитов – тростник *Phragmites australis* – непосредственно связан с концентрациями селена в донных отложениях, которые служат основным источником поступления элемента в органы и ткани этого растения. По сравнению с истинно водными макрофитами,

тростник менее интенсивно накапливает селен (в среднем 580 мкг/кг), хотя в Кучурганском водохранилище содержание этого элемента в растении может достигать 2353 мкг/кг. Такая высокая концентрация селена в тростнике указываются для региона исследования впервые.

Беспозвоночные животные являются важным звеном в гидроэкосистемах, связывающим первичных продуцентов и консументов высших трофических уровней. Поэтому понимание причин различий в аккумулярующей способности этой группы животных в водных биоценозах является центральным вопросом в исследовании поведения селена в трофической цепи и его влияния на экосистему в целом [305].

Среди моллюсков, которые считаются наиболее чувствительными индикаторами токсичности селена [191], более высокое содержание элемента наблюдается у представителей класса *Gastropoda* (до 6000–11400 мкг/кг), чем у представителя класса *Bivalvia* – дрейссены (до 3110 мкг/кг) (табл. 16). Причину данного явления нужно искать в характере потребляемой пищи: для гастропод основной источник селена – это водная растительность и отмершие растительные остатки, являющиеся составной частью детрита; дрейссена – активный фильтратор, потребляющий планктонных организмов и детрит, поступающие с током воды.

Еще одна группа беспозвоночных гидробионтов – ракообразные – известны как активные биоаккумуляторы селена [259]. Однако среди изученных представителей ракообразных в исследуемых водных экосистемах не наблюдается повышенного содержания элемента, и концентрации варьируют в сравнительно узких пределах, не превышающих 1620 мкг/кг.

Совсем иначе обстоит ситуация с накоплением селена водными насекомыми. Из представленных в таблице 16 данных следует, что для этой группы гидробионтов наблюдается достаточно выраженная межвидовая и внутривидовая изменчивость концентраций элемента. Основу выборки составляют хищные насекомые, отличающиеся повышенным содержанием селена, в то время как один из представителей насекомых-миксофагов (*Sigara* sp.)

в среднем характеризуется более низким содержанием элемента, сопоставимым с ракообразными. Некоторые исследователи [167, 313] объясняют концентрации элементов в водных беспозвоночных размером и площадью поверхности тела, связывая их с поглощением элементов из водной среды. Очевидно, что для насекомых это утверждение не применимо хотя бы по причине наличия хитиновой кутикулы, формирующей экзоскелет и препятствующей активному биоконцентрированию элемента из водной среды.

Самым высоким содержанием селена отличается зоофаг *Cybister lateralimarginalis*, который в условиях Кучурганского водохранилища способен накапливать элемент в количествах от 7380 до 10551 мкг/кг, при этом его личинки аккумулируют не более 4000 мкг/кг. Очень широкий диапазон концентраций характерен для бентосных личинок разнокрылых стрекоз (*Anisozygoptera*) – 475–8000 мкг/кг, при этом максимальное значение превышает минимальное в 16,8 раз. Личинки равнокрылых стрекоз (*Zygoptera*), также являющиеся компонентом макрозообентоса исследуемых водных экосистем, в среднем аккумулируют меньшие количества элемента при более узком диапазоне наблюдаемых концентраций.

Общие закономерности аккумуляции селена разными группами гидробионтов можно выявить при анализе рисунка 23А. Статистический анализ показывает, что накопление селена гидробионтами значительно различаются ($H = 18,527$, $df = 4$, $p = 0,001$). Наименьшим содержанием элемента отличаются продуценты (1329 ± 2033 мкг/кг), за которыми в порядке возрастания средних концентраций элемента в организме следуют ракообразные (1393 ± 208 мкг/кг), насекомые (2962 ± 2584 мкг/кг), моллюски (3126 ± 3286 мкг/кг) и, наконец, рыбы (3428 ± 2857 мкг/кг), занимающие верхние трофические уровни в исследованных гидроэкосистемах. Более высокие концентрации селена в организме моллюсков скорее всего отражают их непосредственную связь с концентрациями элемента в детрите, а содержание элемента в насекомых-гидробионтах несколько ниже, чем у моллюсков. Это, вероятно, свидетельствует о не столь высоком содержании селена в источниках их пищи, поскольку известно, что данный элемент в отличие

от большинства металлов не экскретируется насекомыми и его концентрации в процессе метаморфоза не снижаются, а сохраняются и, напротив, накапливаются в организме [217]. Заметим, что вариабельность концентраций селена (размах без выбросов) в организме насекомых шире, чем у всех рассматриваемых групп гидробионтов, что отражает значительные межвидовые различия в содержании элемента.

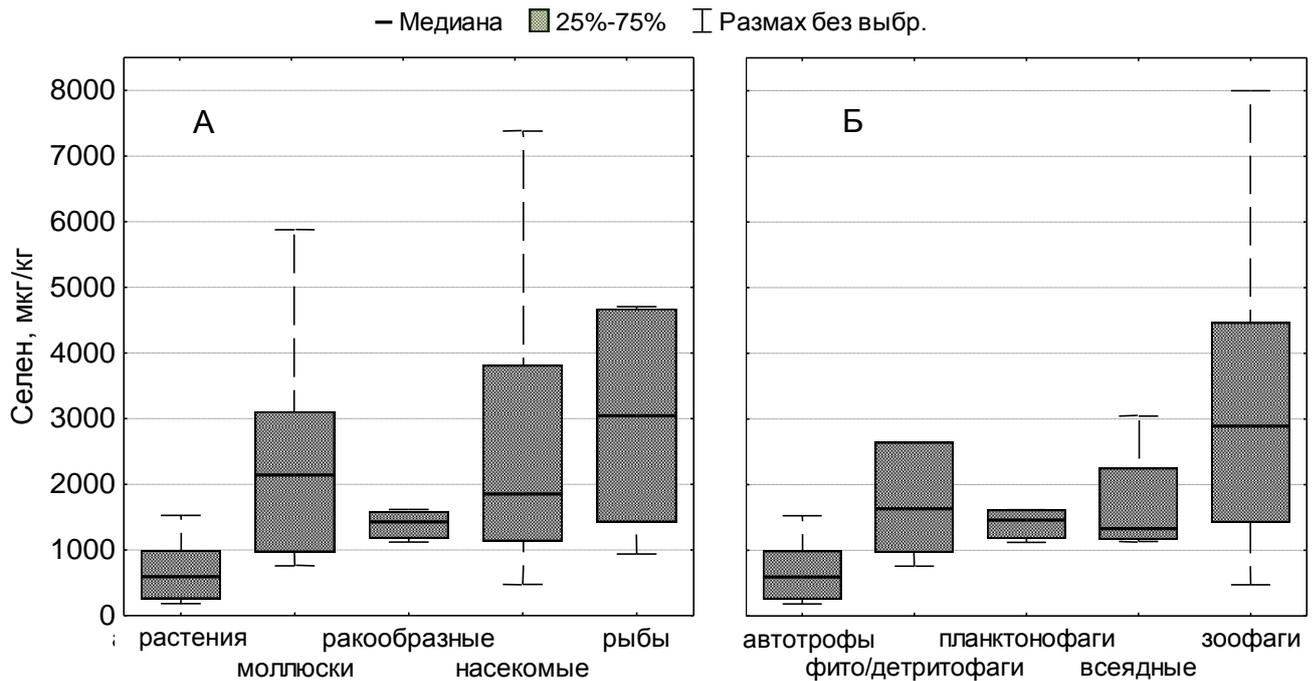


Рисунок 23 – Содержание селена в компонентах гидробиоценозов долины Днестра: *A* – систематические группы, *B* – трофические группы.

Аналогичная закономерность проявляется при анализе коэффициентов биоконцентрирования ($K_{бк}$), представляющих собой отношение концентрации элемента в организме к концентрации в окружающей его водной среде [148]. Значения таких коэффициентов обобщены с имеющимися в литературных источниках сведениями и отражены в таблице 17. Из анализа представленных в этой таблице данных также следует, что степень биоконцентрирования селена водорослями и ракообразными в водных экосистемах исследуемого региона оказывается низкой, в то время как высшие растения, моллюски, насекомые и рыбы отличаются достаточно высоким уровнем биоконцентрирования элемента.

Таблица 17 – Коэффициенты биоконцентрации ($K_{бк}$) в компонентах водных биоценозов

Компонент водного биоценоза	Коэффициент биоконцентрации ($K_{бк}$)	
	долина Днестра	другие регионы мира*
Водоросли	525±326	3214 ¹ ; 1850 ² ; 1790 ⁵ ;
Высшие растения	2104±2751	3570 ¹ ; 1474–3421 ⁵ ; 782 ⁶
Моллюски	2737±3409	579–1694 ⁵ ; 4325 ⁹
Ракообразные	742±415	3425 ² ; 1632–5790 ⁵ ; 7290 ⁹
Насекомые	2515±2699	3570–6429 ¹ ; 556–5556 ⁴ ; 1947–4368 ⁵ ; 1896 ⁶ ; 2000–3000 ⁷ ; 16920 ⁸ ; 6300 ⁹
Рыбы	3267±3260	весь организм: 1158–6842 ⁵ ; 388–2463 ⁶ мышечная ткань: 1535 ³ ; 2000–5263 ⁵ ; 299 ⁶
Примечание – по литературным данным: ¹ [258]; ² [117]; ³ [118]; ⁴ [238]; ⁵ [206]; ⁶ [307]; ⁷ [228]; ⁸ [166]; ⁹ [141].		

Учитывая наибольшую значимость пищевого пути миграции селена в водных биоценозах [305], рассмотрим, как различаются концентрации элемента у организмов разных трофических групп (рис. 23Б). Очевидно, что максимальные концентрации элемента аккумулируются зоофагами (3504±2876 мкг/кг), а также фито- и детритофагами (2967±3325 мкг/кг). Близкими оказались концентрации селена у всеядных гидробионтов и планктонофагов – 1709±901 и 1657±736 мкг/кг соответственно, что, вероятно, отражает сходство концентраций элемента в кормовых ресурсах. Минимальное содержание селена характерно для автотрофов (1329±2023 мкг/кг), составляющих основу пищевой цепи. Статистический анализ подтверждает существование значимых различий у организмов разных трофических групп, поскольку критерий Краскела–Уоллиса статистически обеспечен на достаточно высоком уровне значимости ($H = 20,058$, $df = 4$, $p = 0,0005$). В целом, рассмотренная последовательность отражает увеличение среднего содержания элемента с возрастанием трофического уровня, при этом в детритных пищевых цепях водных экосистем, по-видимому, наблюдается активное накопление селена.

4.3.2. Распределение и миграция селена в водных экосистемах

Исследованные водные экосистемы – Кучурганское водохранилище и Ягорлыкская заводь – характеризуются разной степенью антропогенной нагрузки.

Первая является водоемом-охладителем Молдавской ГРЭС и поэтому со времени преобразования коренного водоема лиманного типа в водохранилище испытывает постоянный антропогенный пресс. Вторая, также являясь антропогенно преобразованным водоемом, тем не менее, может являться эталонной, поскольку входит в состав заповедного фонда и охраняется на государственном уровне. Поэтому дальнейший анализ и рассуждения мы будем проводить в сравнительном аспекте.

Источниками поступления селена в пищевую цепь водной экосистемы являются вода и донные отложения. Эти абиотические компоненты представляют собой динамические среды с присущей им пространственно-временной изменчивостью концентраций селена, где превращение соединений этого элемента контролируется как физико-химическими процессами, так и биотическими факторами [305].

Различия концентраций селена в воде, донных отложениях и детрите исследованных водоемов позволяет оценить рисунок 24. Считается, что концентрации селена в воде более 2 мкг/л могут нести опасность для чувствительных видов рыб и водоплавающих птиц, которая обусловлена прежде всего биоаккумуляцией элемента в пищевой цепи и, как следствие, высокими его концентрациями в пище консументов [225]. Концентрации селена в воде Кучурганского водохранилища в среднем оказались ниже ($1,03 \pm 0,35$ мкг/л) и варьировали в пределах 0,78–1,43 мкг/л, в то время как в пробах воды, отобранных в Ягорлыкской заводи концентрации селена охватывали более широкий диапазон от 0,71 до 3,25 мкг/л при среднем значении $2,34 \pm 1,41$ мкг/л. Тем не менее, однозначное предположение о более высоком уровне селенового статуса в трофических цепях Ягорлыкской заводи будет преждевременным, поскольку он в значительной мере обусловлен биологической продуктивностью водоема. В высокопродуктивных экосистемах в водной толще остается меньше растворенных форм селена, в то время как в пищевой цепи концентрации элемента могут быть значительными. Поэтому низкие концентрации элемента в воде, с одной стороны, могут указывать на низкую селеновую нагрузку (низкий

риск), с другой – могут свидетельствовать о высокой степени биологического поглощения элемента (высокий риск) [319]. Многое зависит также от формы нахождения селена в водной среде. Например, даже при низких концентрациях органические формы элемента очень активно поглощаются в основании пищевой цепи, а неорганические – менее эффективно [225]. К тому же, проверка достоверности различий не подтвердила существования статистически значимых различий концентраций элемента в воде ($U = 3, p > 0,05$).

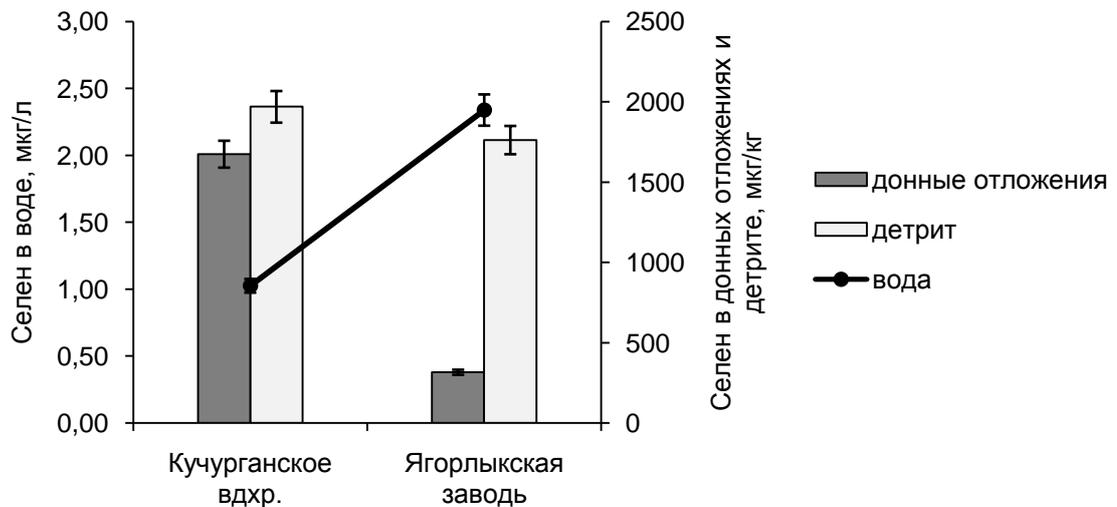


Рисунок 24 – Содержание селена в абиотических компонентах лентических водных экосистем долины Днестра

Противоположный характер имеют различия в содержании селена в донных отложениях и детрите. Среднее содержание элемента в донных отложениях, равно как и в детрите Кучурганского водохранилища (1675 ± 1969 и 1970 ± 1063 мкг/кг соответственно), выше, чем в тех же компонентах гидроэкосистемы Ягорлыкской заводи (317 ± 101 и 1763 ± 1381 мкг/кг соответственно), хотя в обоих случаях статистически значимых различий не выявлено. При этом обратим внимание на то, что в детрите концентрации селена в среднем выше, чем его содержание в донных отложениях. По данным О.П. Богдевича [121] содержание селена в донных отложениях Кучурганского водохранилища оказалось сопоставимым с нашими данными и составило 1317 ± 549 мкг/кг, варьируя в диапазоне от 514 до 2654 мкг/кг.

Таким образом, на уровне абиотических компонентов водных экосистем не наблюдается достоверных различий по содержанию селена между экосистемой, находящейся в условиях интенсивного воздействия антропогенного фактора (Кучурганское водохранилище) и относительно благополучной в этом отношении экосистемы (Ягорлыкская заводь).

Концентрации селена в воде и содержание его в донных отложениях считаются не самыми объективными критериями ввиду пространственно-временной гетерогенности, различий химических форм элемента в разных водных объектах, разнообразия планктонных и бентосных сообществ, а также различного пищевого поведения организмов высших трофических уровней. Более рационально использование в качестве критерия концентрации селена в тканях живых организмов, интегрирующего пути поступления элемента (вода и пища), длительность и магнитуду воздействия, химические формы, метаболические превращения и модифицирующее воздействие абиотических и биотических факторов [190].

Очевидно, что миграция селена в пищевой сети водных экосистем связана не только с абиотическими условиями (гидрологическими и гидрохимическими), но и обусловлена преобладающими трофическими связями водных организмов. [113, 305]. Структура пищевой сети водной экосистемы крайне сложна, и поэтому оценка биоаккумуляции селена организмами высших трофических уровней достаточно трудная задача в силу того, что консументы используют различные пищевые источники на разных стадиях жизненного цикла, в зависимости от сезона, миграционных особенностей и т.п. В связи с этим, на рисунках 25–26, где графически представлены упрощенные структуры пищевых сетей исследованных водных экосистем, указаны главные и второстепенные пути миграции селена между разными трофическими уровнями. Исходя из схем, изображенных на этих рисунках, в структуре водных экосистем выделяются три главных пути миграции селена, основой которым служит фитопланктон, эпифитные водоросли и донные отложения/детрит, при этом кормовыми ресурсами для рыб служат организмы, принадлежащие к разным пищевым цепям [71].

В водной среде самым важным этапом биоконцентрации селена является накопление его организмами, находящимися в основании пищевой цепи [107]. Наиболее распространенные химические формы селена в водной среде – селенат и селенит – поглощаются первичными продуцентами, такими как водоросли и высшая водная растительность, и трансформируются ими в органические соединения элемента [252, 275]. Из рисунка 25 следует, что в Кучурганском водохранилище фитопланктон является пищей для семи групп гидробионтов, эпифитные водоросли – для трех групп. В обоих случаях наблюдается биомагнификация элемента.

Подобная ситуация характерна и для пищевой сети Ягорлыкской заводи (рис. 26), где фитопланктон служит кормовым ресурсом четырех групп гидробионтов, а эпифитные водоросли – пяти. Отсутствие данных по содержанию селена в фитопланктоне Ягорлыкской заводи не позволяет оценить наличие или отсутствие биомагнификации селена в этой трофической цепи, однако эпифитные водоросли в данной гидроэкосистеме также могут способствовать повышению концентраций элемента у водных животных, употребляющих их в пищу. Показано, что планктонный путь миграции селена может иметь существенное значение в биомагнификации элемента до токсических уровней [227].

Концентрации селена возрастают в пяти из восьми и в двух из семи детритных пищевых цепях Кучурганского водохранилища и Ягорлыкской заводи соответственно. Это свидетельствует о лучшей биодоступности селена в детрите и донных отложениях Кучурганского водохранилища, что подтверждается более ранним исследованием [121], в котором показано присутствие в седиментах значительных количеств органических форм элемента.

Стоит отметить, что именно донные отложения и детрит являются преобладающими путями миграции селена, поскольку с ними трофически связано большинство групп гидробионтов, причем наибольшее значение для биомагнификации элемента эти пути миграции имеют в гидроэкосистеме, подверженной интенсивному антропогенному воздействию.

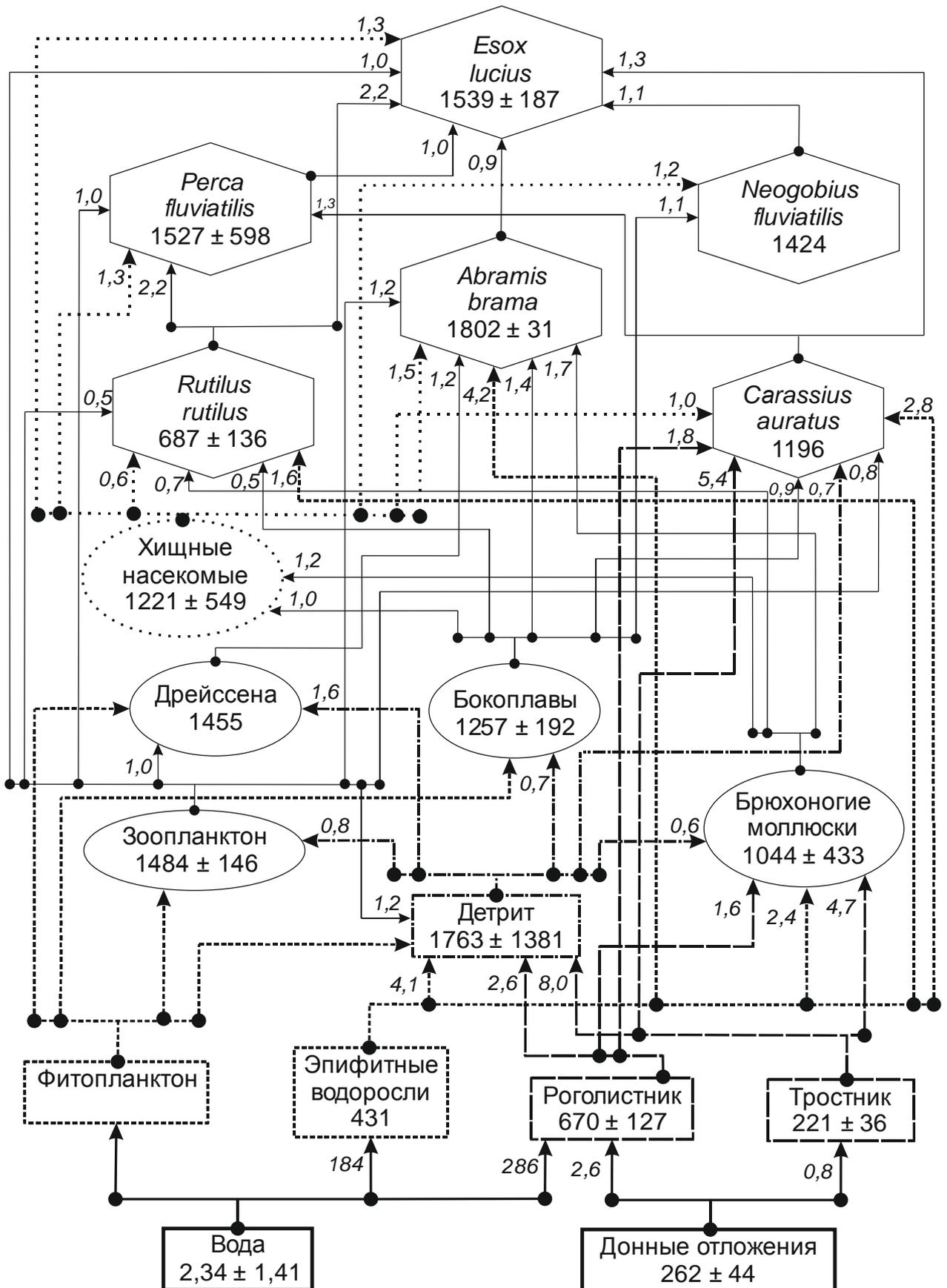


Рисунок 26 – Структура пищевой сети гидробионтов, собранных в Ягорлыкской заводи. Обозначения как на рис. 25.

Так, например, одни и те же виды брюхоногих моллюсков-детритофагов в условиях Кучурганского водохранилища аккумулируют в 1,6–15,0 раз больше селена, чем в Ягорлыкской заводи.

Водные и амфибиотические насекомые в пищевых сетях исследованных экосистем являются важным связующим звеном в миграции селена ввиду сравнительно высокого содержания элемента. При этом заметим, что биомагнификация селена не происходит в трофической цепи, если пищей насекомых является детрит (рис. 25). Это в полной мере согласуется с данными других исследователей [192, 201, 206, 307]. Иначе обстоит ситуация с насекомыми-зоофагами, в которых концентрации селена, как правило, выше, чем в их основных пищевых ресурсах. В целом, у семи из восьми таксонов в Кучурганском водохранилище и у пяти из шести групп гидробионтов в Ягорлыкской заводи, для которых на любой из стадий жизненного цикла пищей могут служить насекомые, наблюдается возрастание концентраций селена в организме.

Трофические связи рыб с их пищевыми объектами в обеих исследуемых экосистемах в большинстве случаев оказались положительными ($K_b > 1$). Для рыб Кучурганского водохранилища 77% всех коэффициентов биологического поглощения характеризуют процесс биомагнификации (рис. 25), который оказался более значительным у тех же видов ихтиофауны и в Ягорлыкской заводи, где доля коэффициентов, равных или превышающих единицу, составила 74% (рис. 26). Повышенный уровень концентраций селена в обеих гидроэкосистемах характерен для хищных видов рыб (щука *Esox lucius*, окунь *Perca fluviatilis*, бычок *Neogobius fluviatilis*), а также рыб-бентофагов (лещ *Abramis brama*). Меньшие количества элемента аккумулируют виды с преобладающей растительной пищей (белый амур *Ctenopharyngodon idella*) и некоторые всеядные (плотва *Rutilus rutilus*, красноперка *Scardinius erythrophthalmus*), остальные всеядные – занимают промежуточное положение (карась *Carassius gibelio*). Эта особенность вполне адекватно отражает увеличение содержания селена с ростом трофического уровня вида в водной экосистеме.

Исходя из общего анализа коэффициентов биологического поглощения, рассчитанных для отдельных звеньев водных пищевых цепей, можно сделать вывод о том, что в водных пищевых цепях в обеих исследуемых гидроэкосистемах происходит активная аккумуляция селена. Так в Кучурганском водохранилище 80% всех коэффициентов (36 из 45) свидетельствуют об увеличении концентраций элемента при продвижении вверх по трофическим уровням, в Ягорлыкской заводи – 76% (37 из 49). При этом необходимо учитывать, что более высокая интенсивность биоаккумуляции селена характерна для пищевой цепи Кучурганского водохранилища, где наблюдается резкое увеличение концентраций элемента (рис. 27).

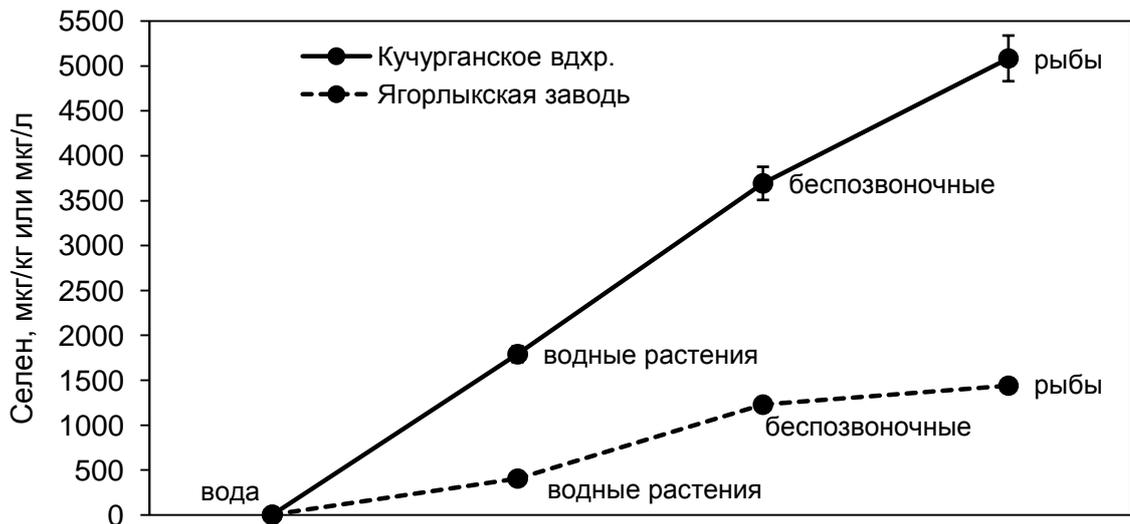


Рисунок 27 – Биомagniфикация селена в пищевых цепях лентических гидроэкосистем долины Днестра.

Необходимо указать, что для построения графиков, представленных на рисунке 27, в целях сопоставимости данных использованы значения концентраций селена в одних и тех же группах гидробионтов, пробы которых были отобраны в обеих исследуемых водных экосистемах. Из данных этого рисунка следует, что в среднем наиболее активным этапом аккумуляции селена является его биоконцентрация продуцентами, способствующая увеличению содержания элемента в водной растительности в экосистеме Ягорлыкской заводи на два порядка ($K_{\text{ок}} = 1,73 \cdot 10^2$), а в Кучурганском водохранилище – на три порядка

($K_{\text{бк}} = 1,74 \cdot 10^3$). У беспозвоночных, являющихся кормовыми ресурсами рыб, содержание селена возрастает по сравнению с водными растениями более значительно в Ягорлыкской заводи, чем в условиях Кучурганского водохранилища, где интенсивность биологического поглощения селена больше ($K_{\text{б}} = 2,71$ против $K_{\text{б}} = 1,64$ в Ягорлыкской заводи), а уровень концентраций в среднем в три раза выше. Коэффициенты биологического поглощения для рыб в рассматриваемых водных экосистемах также выше в Кучурганском водохранилище (в среднем $K_{\text{б}} = 2,63$ против $K_{\text{б}} = 1,47$ в Ягорлыкской заводи) при сохранении трехкратных различий в уровнях концентраций селена. Рассмотренные выше закономерности миграции селена в пищевых цепях отражают, с одной стороны, разную биодоступность элемента на отдельных этапах его аккумуляции, с другой – разные источники его поступления в водную экосистему.

Для оценки различий в содержании селена в гидробионтах разных трофических групп проанализируем данные рисунка 28.

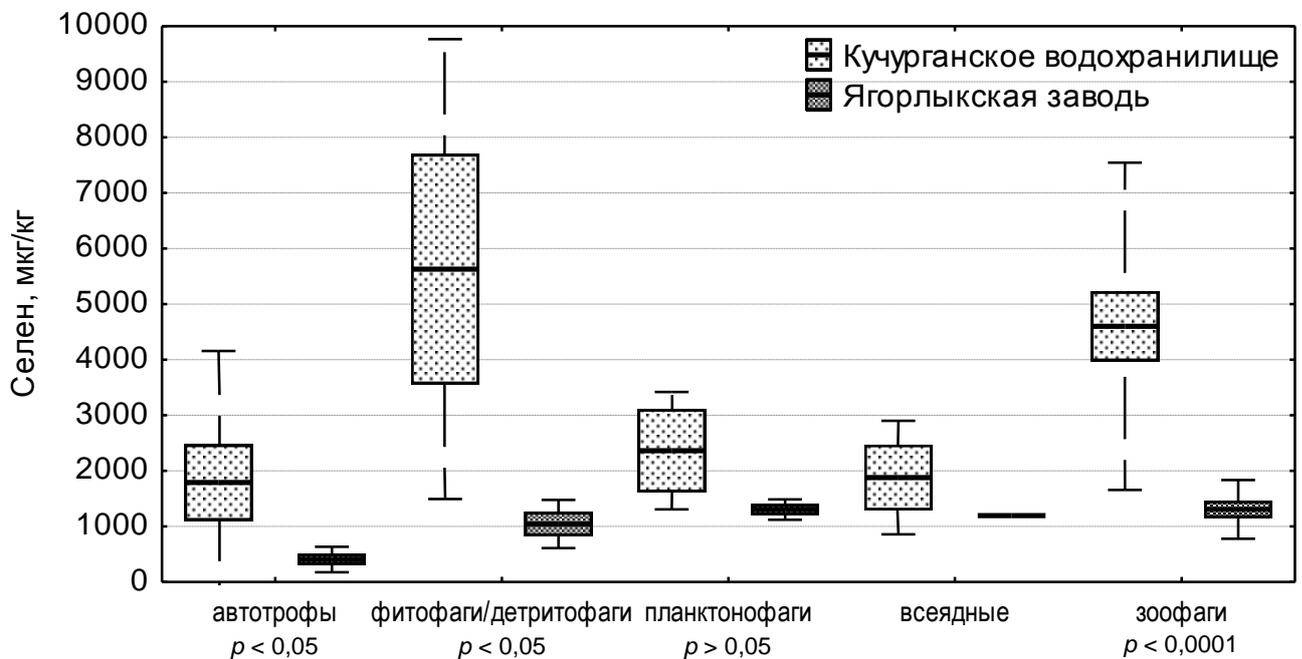


Рисунок 28 – Содержание селена в основных трофических группах гидробионтов Кучурганского водохранилища и Ягорлыкской заводи.

Обозначения: прямоугольники обозначают среднее \pm стандартная ошибка, линия внутри – среднее значение, отрезки – среднее \pm стандартное отклонение.

Очевидно, что средние концентрации селена (в мкг/кг) в исследованных водных экосистемах последовательно снижаются в гидробионтах следующих трофических групп:

Кучурганское водохранилище



Ягорлыкская заводь



В Кучурганском водохранилище преобладающим путем миграции и биоаккумуляции селена являются детритные пищевые цепи, при этом беспозвоночные фито- и детритофаги в этой водной экосистеме аккумулируют в среднем в 5,4 раза больше селена, чем в Ягорлыкской заводи ($U = 0, p = 0,0304$). В отличие от водной экосистемы, подвергающейся антропогенному влиянию, в Ягорлыкской заводи большее значение для миграции элемента приобретает планктонная пищевая цепь, хотя уровень концентраций селена у планктонофагов в этой экосистеме ниже ($U = 0, p = 0,1052$). Различия в концентрациях элемента в автотрофном компоненте биоценозов рассматриваемых гидроэкосистем являются статистически значимыми ($U = 14, p = 0,0440$), при этом аккумуляция селена в основании пищевой цепи Кучурганского водохранилища в 4,4 раза эффективнее, чем в Ягорлыкской заводи. В конечном счете, на высших трофических уровнях у зоофагов в условиях рассматриваемых экосистем содержание селена в организме различается достаточно резко ($U = 15, p = 0,000013$).

Необходимо отметить, что в экосистеме Кучурганского водохранилища имеет место пространственная дифференциация концентраций селена в компонентах гидробиоценоза. Из рисунка 29 очевидно, что содержание элемента в разных группах гидробионтов, населяющих литоральную зону верхнего участка водохранилища, является в той или иной степени более высоким по сравнению

представителями тех же таксонов в других участках водоема. Заметим, что повышенные концентрации характерны для всех звеньев пищевой цепи – от автотрофов до организмов высших трофических уровней.

Причину повышенной биоаккумуляции селена в верхнем участке водохранилища, вероятно, следует усматривать в его высокой биодоступности, обусловленной рядом природных и антропогенных факторов. С одной стороны, этот участок представляет собой мелководную зону, плавно переходящую в устьевую зону р. Кучурган. Пойма этой степной реки местами засолена, и повышенная минерализация её вод способствует значительному привносу со стоком различных соединений, в том числе и соединений селена, которые могут аккумулироваться в донных отложениях.

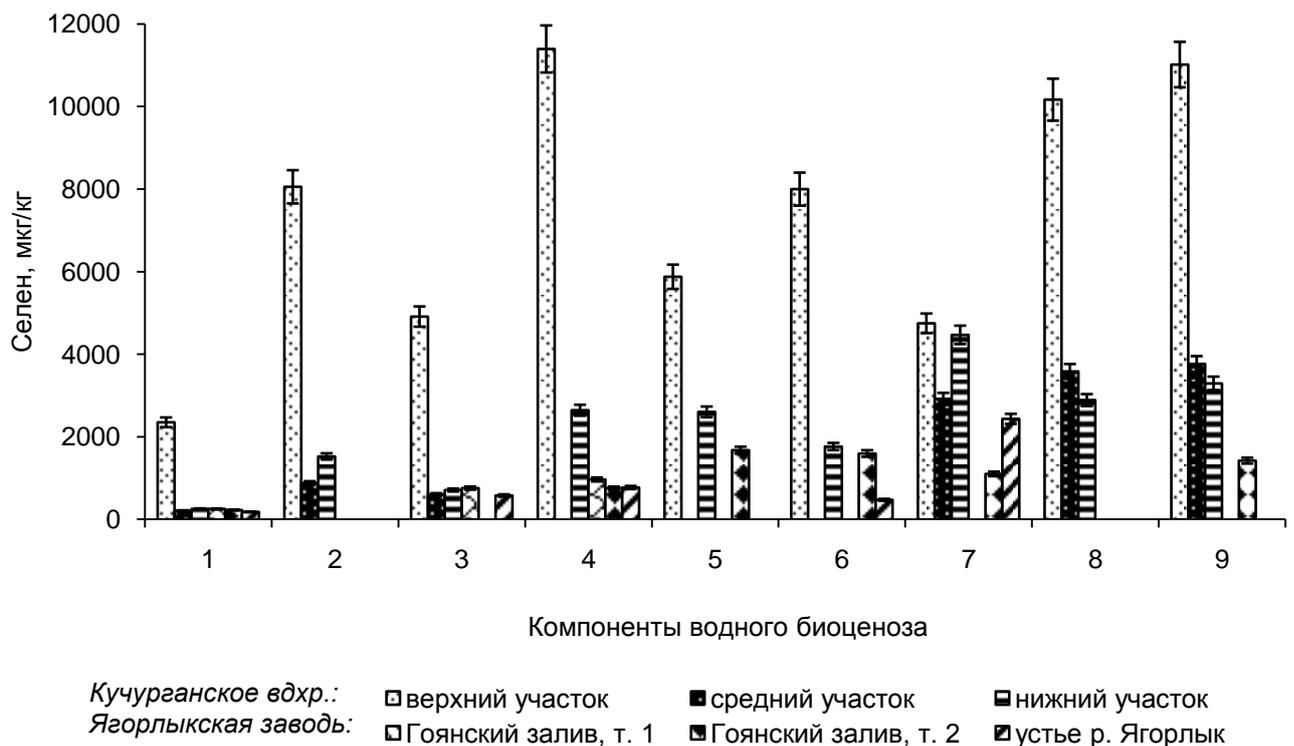


Рисунок 29 – Содержание селена в некоторых компонентах водных биоценозов Кучурганского водохранилища и Ягорлыкской заводи. Растения: 1 – *Phragmites australis*, 2 – *Lemna trisulca*, 3 – *Ceratophyllum demersum*; моллюски: 4 – *Lymnaea stagnalis*, 5 – *Planorbium corneum*; насекомые: 6 – личинки *Anisozygoptera*, 7 – *Illyocoris cimicoides*; рыбы: 8 – *Gasterosteidae*, 9 – *Neogobius fluviatilis*

С другой стороны, преобладающее направление ветров благоприятствует оседанию в этом районе выбросов Молдавской ГРЭС, имеющей возможность

производить электроэнергию с использованием природного газа, угля и мазута. Однако топливный баланс предприятия в последние годы на 76–99% основывается на природном газе [69, 70], поэтому в настоящее время следует ожидать существенное снижение выбросов токсичных элементов. С этим была сопряжена работа ГРЭС в предыдущие периоды (вплоть до 1985 года), когда основным видом используемого топлива был каменный уголь. Поэтому вполне обоснованным является предположение О.П. Богдевича [121] об источнике повышенного содержания селена в донных отложениях водохранилища.

В донных отложениях селен может депонироваться посредством иммобилизационных процессов. Пролонгированное действие селена в водной экосистеме происходит в том случае, когда в донных отложениях протекают процессы постепенной ремобилизации элемента и включения его в пищевую цепь [225], что, вероятно, имеет место в гидроэкосистеме Кучурганского водохранилища. Изменение гидротермического режима водоема привело к увеличению испарения с водной поверхности и интенсификации процессов минерализации и концентрации основных ионов в воде [86]. Как известно, адсорбция соединений селена в донных отложениях снижается при повышенных температурах в связи с экзотермичностью самого процесса адсорбции [109], а также в присутствии значительных количеств конкурентных анионов – карбоната и фосфата [151]. Бессточность водоема только усугубляет эти процессы. Стоит отметить, что по сравнению с экосистемой Ягорлыкской заводи, повышенные уровни концентраций селена в гидробионтах водохранилища характерны и в других его участках (рис. 29).

Учитывая высокий уровень биоаккумуляции селена в пищевой цепи Кучурганского водохранилища, актуальным становится сопоставление уровней концентраций элемента в различных компонентах исследованных водных экосистем с установленными пороговыми значениями токсичности. Для проведения такой оценки проанализируем данные таблицы 18, в которой приведены диапазоны концентраций селена в основных трофических звеньях исследованных гидроэкосистем, а также пороги токсичных концентраций элемента,

установленные на основе многочисленных данных об исследованиях водных экосистем и проявления токсических эффектов селена у чувствительных биоиндикаторов – рыб и водоплавающих птиц [191]. Кроме того, в таблице указан процент проб различных компонентов водной экосистемы, в которых содержание селена превышает установленные пороги токсичности (% >).

Таблица 18 – Процентное соотношение проб воды, донных отложений и гидробионтов, содержание селена в которых превышает порог токсичности

	Порог токсичности [191]	Ягорлыкская заводь		Кучурганское вдхр.	
		<i>min-max</i>	% >	<i>min-max</i>	% >
Вода, мкг/л	>2	0,71–3,25	67	0,78–1,43	0
Донные отложения, мкг/кг	>4000	231–428	0	349–3937	0
Пища рыб:	>3000				
растения, мкг/кг		182–759	0	211–8056	17
беспозвоночные, мкг/кг		475–2436	0	1134–11394	55
в т.ч. насекомые, мкг/кг		475–2436	0	1134–10551	57
Рыбы, мкг/кг	>4000	532–2133	0	2842–11017	46
Все пробы		–	4	–	42

Как следует из представленных в таблице 18 данных, в гидроэкосистеме Ягорлыкской заводи концентрации селена в донных отложениях, а также у всех рассмотренных групп гидробионтов ниже установленных порогов, хотя в большинстве проб воды концентрации элемента превышают порог в 2 мкг/л. Среди образцов абиотических компонентов Кучурганского водохранилища нет превышения пороговых концентраций, при этом максимальная концентрация элемента в донных отложениях близка к ним.

В то же время концентрации селена в некоторых гидробионтах превышают 3000–4000 мкг/кг и наиболее высока доля таких проб среди зоокомпонента водного биоценоза. Так, если среди растений – потенциальных пищевых ресурсов рыб – только 17% проб превышают порог токсичности, то для проб беспозвоночных в целом и насекомых в частности его превышение наблюдается в более чем половине всех проб. Подобные концентрации элемента в кормовых ресурсах рыб существенно отражаются на аккумуляции ими селена: в 46% проб мышечной ткани рыб отмечается превышение порога токсичности в 4000 мкг/кг.

Таким образом, очевидно, что в экосистеме Кучурганского водохранилища в результате биоаккумуляции и миграции в пищевых сетях селен накапливается в повышенных концентрациях, которые у отдельных представителей гидробиоценоза превышают установленные пороги токсичности. Причиной этому в первую очередь являются антропогенные факторы, связанные с работой электростанции (в топливном балансе которой долгое время основу составлял каменный уголь), регулированием водоема и последующим коренным изменением гидрологического, термического, гидрохимического и гидробиологического режимов.

Аналогичные закономерности биоаккумуляции селена в пищевой цепи были выявлены и в других водоемах-охладителях теплоэлектростанций, работавших на угле [350]. Вместе с тем, нужно заметить, что аккумуляция в пищевой цепи сопровождалась более интенсивным поступлением селена в водоемы с выбросами и отходами от сжигания топлива и, соответственно, более высокими концентрациями элемента в воде, донных отложениях, биоте, чем в исследованном Кучурганском водохранилище.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования по изучению процессов биогенной миграции селена определено его содержание в различных компонентах экосистем долины Среднего и Нижнего Днестра – наземных и водных. При этом впервые приводятся данные о содержании подвижных (водорастворимых) форм селена в почвах, его концентрациях в ранее неизученных зоокомпонентах экосистем – насекомых, других группах беспозвоночных, рыбах. Полученные результаты расширяют представления о биогеохимии селена в долине Днестра и, в целом, подтверждают существование здесь благоприятных эколого-геохимических условий для миграции элемента, а также его оптимальный экологический статус в регионе.

Комплексный анализ основных звеньев биогеохимических пищевых цепей с участием насекомых позволяет представить общую картину биоаккумуляции селена на разных трофических уровнях.

В наземных экосистемах почва служит основным источником микроэлемента. Высокая подвижность селена в почвах обуславливает, с одной стороны, его активную пространственную миграцию и перераспределение в пределах ландшафта, с другой – энергичное включение в биологический круговорот через пищевые цепи. Так, растения в долине Нижнего Днестра аккумулируют тем большие количества микроэлемента (при отсутствии его эссенциальности для них), чем его содержится в почве.

Показано, что насекомые фитофаги, миксофаги и зоофаги, в свою очередь, накапливают значительные количества селена и являются существенным его источником в пищевой цепи, причем содержание элемента возрастает с каждым трофическим уровнем. Неоднородность распределения селена в ландшафте обуславливает различный уровень его биоаккумуляции в пищевых цепях, который, как правило, оказывается выше в условиях пойменных экосистем.

Другим существенным моментом является высокий уровень аккумуляции селена в степных экосистемах по сравнению с лесостепными. Данная закономерность была выявлена ранее для растений [40], а результатами настоящего исследования подтверждается на примере беспозвоночных животных.

Результаты изучения миграции и аккумуляции селена в пищевой цепи медоносных пчел в полной мере согласуются с рассмотренными выше закономерностями. Среди продуктов пчеловодства, произведенных в районе исследования, прополис и перга могут служить дополнительными источниками селена в питании человека, поскольку содержание элемента в них сопоставимо с содержанием его в растениях-медоносах. Этого нельзя сказать о меде, который, напротив, содержит низкие концентрации селена ввиду интенсивной переработки нектара насекомыми.

На основе данных о содержании различных макро- и микроэлементов в пчелах, меде и прополисе (в т.ч. из других регионов мира) показана взаимосвязь концентраций селена с элементным составом. Результаты исследования указывают на отсутствие выраженного антагонизма селена с многими макро- и микроэлементами (за исключением ванадия в прополисе) в продуктах пчеловодства, произведенных в долине Днестра, что косвенно указывает на относительно благоприятные эколого-геохимические условия региона для миграции изучаемого элемента. Однако явный дефицит и неоднозначность имеющихся в литературе данных, отчасти согласующихся с полученными в настоящем исследовании результатами, свидетельствуют о слабой разработанности данной проблематики.

Еще один важный практический аспект результатов нашего исследования – выявление риска возможного проявления токсичности селена в пищевой цепи Кучурганского водохранилища, подверженного антропогенному загрязнению селеном в результате деятельности Молдавской ГРЭС преимущественно в предыдущие десятилетия. Впервые выявленные нами закономерности миграции селена в лентических гидроэкосистемах Кучурганского водохранилища и Ягорлыкской заводи позволяют судить о важной роли насекомых-гидробионтов и

амфибионтов в этих процессах, обусловленной высоким уровнем биоаккумуляции элемента представителями класса *Insecta*, значимым вкладом в биологическую продукцию водной экосистемы и множественными трофическими связями с организмами разных звеньев пищевой сети.

Снижение в топливном балансе Молавской ГРЭС доли мазута и угля и практически полный переход в последние годы на природный газ, с одной стороны, позволяет прогнозировать значительное снижение поступления селена с выбросами в экосистему Кучурганского водохранилища. Однако аккумулярованные в донных отложениях водоема соединения селена за предыдущие годы работы ГРЭС могут постепенно включаться в пищевую цепь, и благодаря эффекту биомагнификации элемента вызывать его аккумуляцию биотой до концентраций, превышающих установленные пороги токсичности. Комплекс возникших здесь экологических проблем, связанных с антропогенным изменением гидробиологического, гидрологического, термического и гидрохимического режимов водоема, способствует только ухудшению общей ситуации. Поэтому чрезвычайно важными и актуальными будут более детальные исследования экологического статуса селена в данной водной экосистеме.

ВЫВОДЫ

1. В почвах долины Нижнего Днестра валовое содержание селена изменяется в широких пределах от 83 до 654 мкг/кг в зависимости от типа почв и ландшафтно-геохимических условий. Количество подвижных водорастворимых соединений элемента в почвах закономерно возрастает по мере увеличения его валового содержания ($r = +0,844$) и составляет 44–151 мкг/кг (23,3–42,5% от содержания валовых форм).

2. Содержание селена в надземной части растений возрастает с увеличением запасов валовых форм в почве ($r = +0,494$) и определяется конкретными эколого-геохимическими условиями произрастания. При этом интенсивность биоаккумуляции селена растениями снижается с увеличением запасов его подвижных водорастворимых форм в почвах.

3. Содержание селена в организме насекомых варьирует в широких пределах от 302 до 8966 мкг/кг в зависимости от характера потребляемой пищи, конкретных геохимических условий и в меньшей степени определяется систематической принадлежностью. Уровень аккумуляции элемента выше в южном степном районе долины Днестра в условиях пойменных экосистем, при этом в биогеохимической пищевой цепи насекомых происходит биомагнификация селена.

4. Произведенные в биогеохимических условиях долины Днестра продукты пчеловодства – перга и прополис – характеризуются сравнительно высоким содержанием селена (142–312 мкг/кг и 113–491 мкг/кг соответственно), при этом в прополисе концентрация микроэлемента практически не зависит от концентраций других макро- и микроэлементов в его составе.

5. Содержание элементов в организме медоносных пчел более адекватно отражает эколого-геохимические условия места расположения пасеки, чем производимые пчелами продукты – прополис и мед.

6. Содержание селена в организме медоносных пчел зависит от концентрации натрия ($r = +0,678$) и стронция ($r = +0,529$), а в прополисе может быть тесно взаимосвязано с концентрациями ванадия ($r = -0,745$), свинца ($r = -0,703$), хрома ($r = -0,698$), алюминия ($r = -0,689$), кобальта ($r = -0,626$) и йода ($r = +0,660$).

7. В лентических водных экосистемах Ягорлыкской заводи и Кучурганского водохранилища происходит активная биомагнификация селена в пищевой цепи, причем в последнем случае ввиду антропогенного загрязнения возможна аккумуляция элемента до токсических уровней, а беспозвоночные-гидробионты способствуют энергичному включению селена в трофическую сеть гидроэкосистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000. – 672 с.
2. Алексеенко, В.А. Металлы в окружающей среде. Почвы геохимических ландшафтов Ростовской области / В.А. Алексеенко, А.В. Суворинов, В.Ап. Алексеенко, А.Б. Бофанова. – М. : Логос, 2002. – 312 с.
3. Андреев, В.Н. Деревья и кустарники Молдавии / В.Н. Андреев. – М. : Наука, 1957. – 207 с.
4. Атлас Молдавской ССР. – М. : ГУГиК, 1978.
5. Атлас почв Молдавии / отв. ред. И.А. Крупеников. – Кишинев : Штиинца, 1988. – 176 с.
6. Бей-Биенко, Г.Я. Общая энтомология / Г.Я. Бей-Биенко. – 3-е издание. – М. : Высшая школа, 1980. – 416 с.
7. Бобринский, В.М. Гелиеносность и химический состав подземных вод основных продуктивных водоносных горизонтов Молдавии / В.М. Бобринский. – Кишинев : Штиинца, 1988. – 172 с.
8. Богдевич, О.П. Оценка содержания селена в почвах Молдовы / О.П. Богдевич, Д.Н. Измайлова, М.В. Капитальчук, С.И. Тома // *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM.* – 2005. – №2. – P. 122–132.
9. Бурмистрова, Л.А. Особенности накопления токсичных элементов отдельными продуктами пчеловодства / Л.А. Бурмистрова, Т.М. Русакова, А.С.Лизунова, Л.В. Репникова // *Современные технологии производства и переработки меда : матер. междунар. н.-практ. конф. по пчеловодству.* – Новосибирск, 2008. – С. 13–19.
10. Виноградов, А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / А.П. Виноградов // *Геохимия.* – 1962. – №7. – С. 555–571.

11. Ганенко, В.П. Гумус почв Молдовы и его трансформация под влиянием удобрений / В.П. Ганенко. – Кишинев : Штиинца, 1991. – 129 с.
12. Гаранина, Н.С. Биогеохимическая характеристика луговых сообществ юго-восточной Мещеры / Н.С. Гаранина // Труды биогеохимической лаборатории «Техногенез и биогеохимическая эволюция биосферы». – М. : Наука, 2003. – С. 238–257.
13. Глазовская, М.А. Глобальное рассеяние природного и техногенного селена и его накопление в почвах России / М.А. Глазовская // Почвоведение. – 1995. – № 10. – С. 1215–1225.
14. Голубкина, Н.А. Селен в питании : растения животные, человек / Н.А. Голубкина, Т.Т. Папазян. – М. : Печатный город, 2006. – 254 с.
15. Голубкина, Н.А. Селен в почвах на разных высотных уровнях рельефа Днестровско-Прутского междуречья / Н.А. Голубкина, И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2012. – №1. – С. 98–101.
16. Горбатенький, Г.Г. Характеристика основных абиотических факторов экосистемы водохранилища-охладителя Молдавской ГРЭС / Г.Г. Горбатенький, С.Е. Бызгу // Биопродукционные процессы в водохранилищах-охладителях ТЭС. – Кишинев : Штиинца, 1988. – С. 5–21.
17. ГОСТ 31861–2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартинформ, 2013. – 32 с.
18. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М. : Издательский центр «Академия», 2003. – 400 с.
19. Долгов, Ю.А. Статистическое моделирование / Ю.А. Долгов. – Тирасполь : Изд-во Приднестровского ун-та, 2010. – 346 с.
20. Ермаков, В.В. Геохимическая экология животных / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков. – М. : Наука, 2008. – 315 с.
21. Ермаков, В.В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека [Электронный ресурс] / В.В. Ермаков // Вестник Отделения наук о Земле РАН. Электронный научно-информационный

журнал. – 2004. – №1(22). – С. 1–17. – Режим доступа : <http://web.ru/conf/khitariada/1-2004/scpub-4.pdf>.

22. Еськов, Е.К. Содержание тяжёлых металлов в почве, пчёлах и их продуктах / Е.К. Еськов, К.Е. Еськов, Л.М. Колбина, В.В. Максимов, Р.Г. Хисматуллин, О.Г. Яковлев // Пчеловодство. – 2001. – № 4. – С. 14–15.

23. Еськов, Е.К. Динамика йода и селена в цепи растения – пчелы – продукты пчеловодства / Е.К. Еськов, М.Д. Еськова, В.А. Дубовик, Е.Г. Кекина // Вестник Российской сельскохозяйственной науки. – 2015. – №2. – С. 58–59.

24. Ивантер, Э.В. Введение в количественную биологию / Э.В. Ивантер, А.В. Коросов. – Петрозаводск : Изд-во Петр-ГУ, 2011. – 302 с.

25. Ильин, В.Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В.Б. Ильин, А.И. Сысо. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.

26. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас – М. : Мир, 1989. – 440 с.

27. Казанцева, О.И. Оценка экологической ситуации ландшафтов Среднего и Нижнего Приднестровья / О.И. Казанцева, Г.Н. Сыродоев, М.К. Мучило // Сохранение биоразнообразия бассейна Днестра. – Кишинёв : ЭО «БИОТИСА», 1999. – С. 84–86.

28. Кайдагоров, Р.В. Особенности минерального состава мёда урбанизированных экосистем / Р.В. Кайдагоров, Е.Н. Симанова // Вестник Пермского университета. Серия «Биология». – 2011. – Вып. 2. – С. 46–49.

29. Калашникова, М.В. Изучение химического состава организма пчел в условиях пригородных пасек / М.В. Калашникова, К.А. Сидорова, С.А. Пашаян, А.А. Матвеева // Фундаментальные исследования. Биологические науки. – 2013. – №10. – С. 1983–1986.

30. Капитальчук, И.П. Оценка степени антропогенной преобразованности экосистем Нижнего и Среднего Днестра / И.П. Капитальчук // Сохранение биоразнообразия бассейна Днестра. – Кишинёв : ЭО «БИОТИСА», 1999. – С. 86–87.

31. Капитальчук, И.П. Симметричный анализ ландшафтной организации Днестровско-Прутского междуречья / И.П. Капитальчук // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – №4. – 2012. – С. 105–109.

32. Капитальчук, И.П. Влияние гидротермических и геоморфологических факторов на формирование природных условий Молдавии / И.П. Капитальчук, Б.И. Кочуров // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья : мат. III междунар. н.-практ. конф. г. Тирасполь, 22–23 октября 2009 г. – Тирасполь : Изд-во Приднестр. ун-та, 2009. – С. 81–84.

33. Капитальчук, И.П. Седименты как источники микроэлементов для восстановления эродированных почв Молдовы / И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Н.А. Голубкина, С.С. Шешницан, Т.Л. Шешницан // Проблемы региональной экологии. – 2015. – №4. – С. 38–43.

34. Капитальчук, И.П. Биогенные микроэлементы в почвах и растениях долины Днестра / И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Д.Н. Измайлова, О.П. Богдевич // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM. – 2011. – №2. – P. 122–132.

35. Капитальчук, И.П. О содержании Fe, Mn, Zn, Se, Cu, Pb, Cd в поверхностных и грунтовых водах Молдовы / И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Д.Н. Измайлова, О.П. Богдевич // Проблемы региональной экологии. – 2012. – №3. – С. 41–45.

36. Капитальчук, И.П. Влияние рельефа на распределение селена в почвах Молдовы / И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, С.С. Шешницан, Н.А. Голубкина // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2015. – №3. – С. 44–53.

37. Капитальчук, И.П. О взаимодействии микроэлементов Se, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd в компонентах экосистем долины Днестра / И.П. Капитальчук, М.В. Капитальчук, Н.А. Голубкина // Проблемы региональной экологии. – 2011. – №6. – С. 116–121.

38. Капитальчук, М. Селен в природных водах и биогеохимической цепи «почва-растение» региона Украинской лесостепной и степной почвенных

провинций Республики Молдова : автореф. дис. ... докт. биол. наук : 03.00.16 / Капитальчук Марина. – Кишинев, 2008. – 24 с.

39. Капитальчук, М.В. Селен и его антагонисты в биогеохимической пищевой цепи «почва–растение» в условиях Приднестровья / М.В. Капитальчук, Н.А. Голубкина, И.П. Капитальчук // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2011а. – №2. – С. 137–141.

40. Капитальчук, М.В. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва–растения–человек» в условиях Молдавии / М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук, Н.А. Голубкина // Поволжский экологический журнал. – 2011б. – №3. – С. 323–335.

41. Капитальчук, М.В. Продукты питания как индикатор обеспеченности ландшафтов Молдавии биодоступным селеном / М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук, Н.А. Голубкина // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2011в. – №4. – С. 91–93.

42. Капитальчук, М.В. Оценка содержания селена в почвах Днестровско-Прутского междуречья / М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук, Н.А. Голубкина // Вестник Приднестровского университета. Серия «Медико-биологические и химические науки». – 2012. – №2. – С. 105–108.

43. Капитальчук, М.В. Особенности аккумуляции селена растениями водных экосистем Молдавии / М.В. Капитальчук, Н.А. Голубкина, С.С. Шешницан, И.П. Капитальчук // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2013. – №3. – С. 104–109.

44. Кирилук, В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы / В.П. Кирилук. – Кишинёв : Pontos, 2006. – 156 с.

45. Кист, А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии / А.А. Кист. – Ташкент : Фан, 1987. – 236 с.

46. Ковальский, В.В. Геохимическая экология / В.В. Ковальский. – М. : Знание, 1973. – 64 с.

47. Ковальский, В.В. Системная организованность биогенного цикла химических элементов / В.В. Ковальский // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. Труды Биогеохимической лаборатории. Т. XIX. – М. : Наука, 1981. – С. 189–202.

48. Ковальский, В.В. Методы определения микроэлементов в органах и тканях животных, растениях и почвах / В.В. Ковальский, А.Д. Гололобов – М. : Колос, 1969. – 272 с.

49. Ковда, В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. – М. : Наука, 1985. – 264 с.

50. 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. – 20 с.

51. Крайнов, С.Р. Геохимия селена в подземных водах / С.Р. Крайнов, З.Г. Гудзь, В.П. Закутин, Н.И. Еникеев, С.М. Прибыткова // Геохимия. – 1983. – № 3. – С. 359 – 374.

52. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М. : Недра, 1987. – 237 с.

53. Крепис, О. Особенности и причины массового зарастания Кучурганского водохранилища в современной экологической ситуации и разработка способов снижения интенсивности развития водных растений / О. Крепис, М. Усатый, О. Стругуля, А. Усатый // Studia Universitatis. Revista științifică a Universității de Stat din Moldova. – 2008. – №7. – С. 88–94.

54. Криволуцкий, Д.А. Животные в биогенном круговороте веществ / Д.А. Криволуцкий, А.Д. Покаржевский. – М. : Знание, 1986. – 64 с.

55. Крупеников, И.А. Почвенный покров Молдовы : Прошлое, настоящее, управление, прогноз / И.А. Крупеников. – Кишинев : Штиинца, 1992. – 265 с.

56. Крупеников, И.А. Черноземы. Возникновение, совершенство, трагедия деградации, пути охраны и возрождения / И.А. Крупеников. – Кишинев : Pontos, 2008. – 288 р.

57. Львовский, Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Е.Н. Львовский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1988. – 239 с.

58. Михальчук, А.А. Статистический анализ эколого-геохимической информации / А.А. Михальчук, Е.Г. Язиков, В.В. Ершов – Томск : Изд.-во ТПУ, 2006. – 235 с.

59. Моксон, А. Селен ; его распространение в горных породах и почвах, усвоение растениями, токсическое действие на животных и вероятная роль в питании животных / А. Моксон // Микроэлементы / пер. с англ. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – С. 232–252.

60. Мотузова, Г.В. Соединения микроэлементов в почвах : системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. – 2-е изд. – М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 168 с.

61. Озерский, А.Ю. Основы геохимии окружающей среды / А.Ю. Озерский. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 316 с.

62. Панасин, В.И. Микроэлементы и урожай / В.И. Панасин. – Калининград: ОГУП «Калининградское книж. изд-во», 2000. – 276 с.

63. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1975. – 342 с.

64. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. – М. : Астрейя-2000, 1999. – 610 с.

65. План управления Рамсарским сайтом «Нижний Днестр» : (проект) / А. Андреев, Е. Аникеев, П. Арнаут и др.; под общей ред. А. Андреева. – Кишинёв : “Elena-V.I.” SRL, 2011. – 574 с.

66. Покаржевский, А.Д. Геохимическая экология наземных животных (биоиндикационные и радиоэкологические аспекты) : автореф. дис. ... докт. биол. наук : 03.00.16 / Покаржевский Андрей Дмитриевич. – М., 1993. – 40 с.

67. Покаржевский, А.Д. Геохимическая экология наземных животных / А.Д. Покаржевский. – М. : Наука, 1985. – 300 с.

68. Практикум по агрохимии / В.В. Кидин [и др.] / Под ред. В.В. Кидина. – М. : КолосС, 2008. – 599 с.

69. Производственные показатели ЗАО «Молдавская ГРЭС» по итогам 2014 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://moldgres.com/wp-content/uploads/2015/01/Производственные-показатели-ЗАО-Молдавская-ГРЭС-по-итогам-2014-года.pdf>

70. Производственные показатели ЗАО «Молдавская ГРЭС» по итогам 9 месяцев 2016 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://moldgres.com/wp-content/uploads/2016/10/Производственные-показатели-ЗАО-Молдавская-ГРЭС-за-9-месяцев-2016-г.pdf>

71. Промысловые рыбы России. В двух томах / под ред. О.Ф. Гриценко, А.Н. Котляра и Б.Н. Котенева. – М. : Изд-во ВНИРО, 2006. – 1280 с. (Том I – 656 с.)

72. Протасов, А.А. Жизнь в гидросфере. Очерки по общей гидробиологии / А.А. Протасов. – Киев : Академперіодика, 2011. – 704 с.

73. Розлога, Ю.Г. Цифровая почвенная карта левобережья Днестра / Ю.Г. Розлога // Бассейн реки Днестр : экологические проблемы и управление трансграничными природными ресурсами. – Тирасполь : ОО «Экоспектр» (Изд. ПГУ), 2010. – С. 165–168.

74. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / В.А. Абакумов [и др.] – Л. : Гидрометеиздат, 1983. – 240 с.

75. Руцук, А.Д. Планирование Приднестровского сектора экологической сети / А.Д. Руцук // Экологические сети – опыт и подходы : материалы конференции. – Кишинёв : ВІОТІСА; Типогр. “Elena-VI” SRL, 2012. – С. 94–104.

76. Руцук, В.С. Состояние лесных насаждений в водоохраной зоне реки Днестра / В.С. Руцук, И.Н. Маяцкий, А.И. Усенко // Экологические проблемы Приднестровья. – Бендеры : Полиграфист, 2010. – С. 94–118.

77. Рымбу, Н.Л. Природно-географическое районирование Молдавской ССР / Н.Л. Рымбу; отв. ред. Ю.Н. Цесельчук. – Кишинев : «Штиинца», 1982. – 148 с.

78. Садыкин, А.В. Природа Тирасполя и его окрестностей / А.В. Садыкин, В.В. Кольвенко. – Тирасполь, 2008. – 111 с.

79. Синдирева, А.В. Критерии и параметры действия микроэлементов в системе почва–растение–животное : автореф. дис. ... докт. биол. наук : 03.02.08 / Синдирева Анна Владимировна. – Тюмень, 2012. – 35 с.

80. Скальный, А.В. Аналитические методы в биоэлементологии / А.В. Скальный, Е.В. Лакарова, В.В. Кузнецов, М.Г. Скальная; под ред. А.В. Скального, С.П. Нечипоренко. – СПб. : Наука, 2009. – 264 с.

81. Тодераш, И.К. Состояние водных и наземных экосистем Государственного заповедника «Ягорлык» и рекомендации по их охране и мониторингу / И.К. Тодераш // Заповедник «Ягорлык». – Кишинев : Eco-TIRAS, 2006. – С. 8–20.

82. Тома, С.И. Микроэлементы в полеводстве Молдавии / С.И. Тома. – Кишинев : Штиинца, 1973. – 199 с.

83. Тома, С.И. Микроэлементы и урожай / С.И. Тома, И.З. Рабинович, С.Г. Великсар. – Кишинев : Штиинца, 1980. – 172 с.

84. Урсу А.Ф. Природные условия и география почв Молдавии / А.Ф. Урсу. – Кишинёв : Штиинца, 1977. – 137 с.

85. Фасулати, К.К. Полевое изучение наземных беспозвоночных / К.К. Фасулати. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1971. – 424 с.

86. Филипенко, С.И. Зообентос Кучурганского водохранилища : динамические процессы и использование в биологическом мониторинге / С.И. Филипенко. – Тирасполь : Изд-во Приднестровского ун-та, 2005. – 160 с.

87. Черевко, Ю.А. Значение минеральных элементов меда / Ю.А. Черевко, П.Б. Носовицкий // Пчеловодство. – 2000. – № 3.

88. Чернышев, В.Б. Экология насекомых / В.Б. Чернышев. – М. : Изд-во МГУ, 1996. – 304 с.

89. Шабанова, Г.А. Степная растительность Республики Молдова / Г.А. Шабанова. – Кишинёв: Eco-TIRAS (Tipogr. “ElanPoligraf”), 2012. – С. 25.

90. Шарапановская, Т.Д. Исторический экскурс / Т.Д. Шарапановская // Заповедник «Ягорлык». – Кишинев : Есо-TIRAS, 2006. – С. 6–8.

91. Шешницан, С.С. Насекомые в процессах биогенной миграции селена: современное состояние проблемы / С.С. Шешницан, Н.А. Голубкина, М.В. Капитальчук // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы : мат. VIII междунар. Биогеохимической школы, посвящ. 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11–14 сентября 2013 г. – М. : ГЕОХИ РАН, 2013. – С. 184–187.

92. Щелкунов, Л.Ф. Содержание селена в почвах, растениях и у человека в Одесской области / Л.Ф. Щелкунов, Н.А. Голубкина // Экология моря. – 2000. – Вып. 54. – С. 62–68.

93. Ягодин, Б.А. Агрохимия / Б.А. Ягодин, Ю.В. Жуков, В.И. Кобзаренко / под ред. Б.А. Ягодина. – М. : Колос, 2002. – 584 с.

94. Ярошенко, М.Ф. Гидрофауна Днестра / М.Ф. Ярошенко. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 169 с.

95. Adriano, D.C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals / D.C. Adriano. – Springer, 2001. – P. 707–758.

96. Akbari, B. Determination of heavy metals in different honey brands from Iranian markets / B. Akbari, F. Gharanfoli, M.H. Khayyat, Z. Khashyarmanesh, R. Rezaee, G. Karimi // Food Additives and Contaminants: Part B. – 2012. – Vol. 5. – P. 105–111.

97. Alaimo, J. Selenium uptake by larval *Chironomus decorus* from a *Ruppia maritima*-based benthic/detrital substrate / J. Alaimo, R.S. Ogle, A.W. Knight // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1994. – Vol. 27. – P. 441–448.

98. Alfthan, G. The geochemistry of groundwaters in Finland / G. Alfthan, D. Wang, A. Aro, J. Soveri // Science of the Total Environment. – 1995. – Vol. 162. – P. 93–103.

99. Alfthan, G.A. Micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry / G.A. Alfthan // *Analytica Chimica Acta*. – 1984. – Vol. 65. – P. 187–194.

100. Ali, F. Effects of selenite and selenate application on distribution and transformation of selenium fractions in soil and its bioavailability for wheat (*Triticum aestivum* L.) / F. Ali, Q. Peng, D. Wang [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Vol. 24. – P. 8315–8325.

101. Anđelković, B. Quality of pollen and honey bee bread collected in spring / B. Anđelković, G. Jevtić, M. Mladenović, J. Marković, M. Petrović, N. Nedić // *Journal of Hygienic Engineering and Design*. – 2012. – Vol. 1. – P. 275–277.

102. Andrahennadi, R. Biotransformation of selenium and arsenic in insects : environmental implications. PhD dissertation thesis. / R. Andrahennadi. – University of Saskatchewan, 2009. – 169 p.

103. Andrahennadi, R. Speciation of selenium in stream insects using X-ray absorption spectroscopy / R. Andrahennadi, M. Wayland, I.J. Pickering // *Environmental Science and Technology*. – 2007. – Vol. 41. – P. 7683–7687.

104. Anklam, E. A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey / E. Anklam // *Food Chemistry*. – 1998. – Vol. 63. – P. 549–562.

105. Ashworth, D.J. Soil migration, plant uptake and biomagnification of radio-selenium from a contaminated water table / D.J. Ashworth, G. Shaw // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Vol. 370. – P. 506–514.

106. Audas, A. Incubation temperature as a modifying factor on survival of *Tenebrio molitor* reared in selenium-containing media / A. Audas, G.R. Hogan, H. Razniak // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 1995. – Vol. 44. – P. 115–122.

107. Baines, S.B. Interspecific differences in the bioconcentration of selenite by phytoplankton and their ecological implications / S.B. Baines, N.S. Fisher // *Marine Ecology Progress Series*. – 2001. – Vol. 213. – P. 1–12.

108. Baines, S.B. Light dependence of selenium uptake by phytoplankton and implications for predicting selenium incorporation into food webs / S.B. Baines, N.S. Fisher, M.A. Doblin, G.A. Cutter, L.S. Cutter, B. Cole // *Limnology and Oceanography*. – 2004. – Vol. 49. – P. 566–578.

109. Balistrieri, L.S. Selenium adsorption by goethite / L.S. Balistrieri, T.T. Chao // *Soil Science Society of America*. – 1987. – Vol. 51. – P. 1145–1151.

110. Balistrieri, L.S. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide / L.S. Balistrieri, T.T. Chao // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1990. – Vol. 54. – P. 739–751.

111. Bankova, V. Chemical composition of European propolis : expected and unexpected results / V. Bankova, M. Popova, A. Bogdanov, A.G. Sabatini // *Zeitschrift für Naturforschung*. – 2002. – Vol. 57. – P. 530–533.

112. Barrow, N.J. Testing a mechanistic model. VIII. The effects of time and temperature of incubation on the sorption and subsequent desorption of selenite and selenate by a soil / N.J. Barrow, B.R. Whelan // *Journal of Soil Science*. – 1989. – Vol. 40. – P. 29–37.

113. Barwick, M. Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia / M. Barwick, W. Maher // *Marine Environmental Research*. – 2003. – Vol. 56. – P. 471–502.

114. Bar-Yosef, B. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite / B. Bar-Yosef, D. Meek // *Soil Science*. – 1987. – Vol. 144. – P. 11–19.

115. Beath, O.A. The occurrence of selenium and seleniferous vegetation in Wyoming. II. Seleniferous vegetation of Wyoming / O.A. Beath // *Wyoming Agricultural Experiment Station Bulletin*. – 1937. – No. 221. – P. 29–64.

116. Belzile, N. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments / N. Belzile, Y.W. Chen, R. Xu // *Applied Geochemistry*. – 2000. – Vol. 15. – P. 1439–1454.

117. Besser, J.M. Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in a laboratory food chain / J.M. Besser, T.J. Canfield, T.W. La Point // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1993. – Vol. 12. – P. 57–72.

118. Besser, J.M. Selenium bioaccumulation and hazards in a fish community affected by coal fly ash effluent / J.M. Besser, J.P. Giesy, R.W. Brown, J.M. Buell, G.A. Dawson // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1996. – Vol. 35. – P. 7–15.

119. Bogdanov, S. Contaminants of bee products / S. Bogdanov // *Apidologie*. – 2006. – Vol. 37. – P. 1–18.

120. Bogdanov, S. Minerals in honey : environmental, geographical and botanical aspects / S. Bogdanov, M. Haldimann, W. Lunginbühl, P. Gallmann // *Journal of Apicultural Research and Bee World*. – 2007. – Vol. 46. – P. 269–275.

121. Bogdevich, O.P. Assessment of natural and artificial sources of selenium in the environment of Moldova Republic / O.P. Bogdevich, R.E. Hannigan, D.N. Izmailova // *Proceeding of Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and Commonwealth of Independent States*. 1-4 September 2003. Prague, Czech Republic [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.prague2003.fsu.edu/content/pdf/016.pdf>

122. Bonvehi, J. Element content of propolis collected from different areas of South Spain / J. Bonvehi, F.J. Bermejo // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – Vol. 185. – P. 6035–6047.

123. Bowie, G.L. Assessing selenium cycling and accumulation in aquatic ecosystems / G.L. Bowie [et al.] // *Water, Air and Soil Pollution*. – 1996. – Vol. 90. – P. 93–104.

124. Broadley, M.R. Selenium biofortification of high-yielding winter wheat (*Triticum aestivum* L.) by liquid or granular Se fertilization / M.R. Broadley [et al.] // *Plant and Soil*. – 2010. – Vol. 332. – P. 5–18.

125. Brown, T.A. Selenium : toxicity and tolerance in higher plants / T.A. Brown, A. Shrift // *Biological Reviews*. – 1982. – Vol. 57. – P. 59–84.

126. Bruggeman, C. The interaction of dissolved boom clay and gorleben humic substances with selenium oxyanions (selenite and selenate) / C. Bruggeman, A. Maes, J. Vancluysen // *Applied Geochemistry*. – 2007. – Vol. 22. – P. 1371–1379.

127. Buchs, B. Colloidal properties of nanoparticular biogenic selenium govern environmental fate and bioremediation effectiveness / B. Buchs, M.H.W. Evangelou, L.H.E. Winkel, M. Lenz // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – Vol. 47. – P. 2401–2407.

128. Campos, M.G.R. Pollen composition and standartization of analytical methods / M.G.R. Campos [et al.] // *Journal of Apicultural Research and Bee World*. – 2008. – Vol. 47. – P. 156–163.

129. Cantarelli, M.A. Trace mineral content of Argentinian raw propolis by neutron activation analysis (NAA) : assessment of geographical provenance by chemometrics / M.A. Cantarelli, J.M. Camiña, E.M. Pettenati, E.J. Marchevsky, R.G. Pellerano // *LWT – Food Science and Technology*. – 2011. – Vol. 44. – P. 256–260.

130. Castellano, S. Diversity of functional plasticity of eukaryotic selenoproteins : identification and characterization of the SelJ family / S. Castellano [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. – 2005. – Vol. 102. – P. 16188–16193.

131. Celli, G. Honey bees as bioindicators of environmental pollution / G. Celli, B. Maccagnani // *Bulletin of Insectology*. – 2003. – Vol. 5. – P. 137–139.

132. Chapman, P.M. Selenium – a potential time bomb or just another contaminant? / P.M. Chapman // *Human and Ecological Risk Assessment*. – 1999. – Vol. 5. – P. 1123–1138.

133. Chasteen, T.G. Biomethylation of selenium and tellurium : microorganisms and plants / T.G. Chasteen, R. Bentley // *Chemical Reviews*. – 2003. – Vol. 103. – P. 1–25.

134. Chau, Y.K. Methylation of selenium in the aquatic environment / Y.K. Chau, P.T.S. Wong, B.A. Silverberg, P.L. Luxon, G.A. Bengert // *Science*. – 1976. – Vol. 192. – P. 1130–1131.

135. Chilimba, A.D.C. Maize grain and soil surveys reveal suboptimal dietary selenium intake is widespread in Malawi / A.D.C. Chilimba // *Scientific Reports*. – 2011. – Vol. 1. – P. 1–9.

136. Choppin, F. Selenite interactions with some particulate organic and mineral fractions isolated from a natural grassland soil / F. Choppin, C. Chabroulet, A. Martin-Garin // *European Journal of Soil Science*. – 2009. – Vol. 60. – P. 369–376.

137. Collins, R.N. Assessment of isotope exchange methodology to determine the sorption coefficient and isotopically exchangeable concentration of selenium in soils and sediments / R.N. Collins, N.D. Tran, E. Bakkaus, L. Avoscan, B. Gouget // *Environmental Science and Technology*. – 2006. – Vol. 40. – P. 7778–7783.

138. Combs, S.B. *The Role of Selenium in Nutrition* / S.B. Combs, G.F. Combs. – Orlando, FL : Academic Press Inc., 1986. – 532 p.

139. Conley, J.M. Selenium bioaccumulation and maternal transfer in the Mayfly *Centroptilum triangulifer* in a life-cycle, periphyton-biofilm trophic assay / J.M. Conley, D.H. Funk, D.B. Buchwalter // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol. 43. – P. 7952–7957.

140. Cooke, T.S. Aquatic chemistry of selenium : evidence of biomethylation / T.C. Cooke, K.W. Bruland // *Environmental Science and Technology*. – 1987. – Vol. 21. – P. 1214–1219.

141. Crane, M. The toxicity of selenium in experimental freshwater ponds / M. Crane, T. Flower, D. Holmes, S. Watson // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1992. – Vol. 23. – P. 440–452.

142. Čuvarđić, M.S. Selenium in soil / M.S. Čuvarđić // *Proceedings for Natural Sciences, Matica Srpska Novi Sad*. – 2003. – No. 104. – P. 23–37.

143. Czipa, N. Determination of essential and toxic elements in Hungarian honeys / N. Czipa, D. Andrási, B. Kovács // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 175. – P. 536–542.

144. Da Silveira, T.A. Detection of metals by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) in pollen collected from a fragment of the atlantic forest in Piracicaba/SP / T.A. Da Silveira, D.F.D. Araujo, L.C. Marchini, A.C.C.C. Moreti, R.A.

Olinda // *Ecotoxicology and Environmental Contamination*. – 2013. – Vol. 8. – P. 31–36.

145. De Jong, D. Selenium in pollen gathered by bees foraging on fly ash-grown plants / D. De Jong, R.A. Morse, W.H. Gutenmann, D.J. Lisk // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1977. – Vol. 18. – P. 442–444.

146. De Souza, M.P. Rate-limiting steps in selenium volatilization by *Brassica juncea* / M.P. De Souza [et al.] // *Plant Physiology*. – 1998. – Vol. 117. – P. 1487–1494.

147. De Temmerman, L. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables / L. De Temmerman [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2014. – Vol. 468. – P. 77–82.

148. DeForest, D.K. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments : the inverse relationship between bioaccumulation factors and exposure concentration / D.K. DeForest, K.V. Brix, W.J. Adams // *Aquatic Toxicology* (Amsterdam, Netherlands). – 2007. – Vol. 84. – P. 236–246.

149. Devillers, J. The ecological importance of honey bees and their relevance to ecotoxicology // *Honey Bees : Estimating the Environmental Impact of Chemicals*. Ed. by J. Devillers and Minh-Hà Pham-Delègue. – London – New York : Taylor&Francis, 2002. – P. 1–11.

150. Dhanjal, S. Aerobic biogenesis of selenium nanospheres by *Bacillus cereus* isolated from coalmine soil / S. Dhanjal, S.S. Cameotra // *Microbial Cell Factories*. – 2010. – Vol. 9. – P. 52.

151. Dhillon, K.S., Dhillon S.K. Distribution and management of seleniferous soils / K.S. Dhillon, S.K. Dhillon // *Advances in Agronomy*. – 2003. – Vol. 79. – P. 119–184.

152. Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids : a report of the Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Use of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. – Washington : National Academy Press, 2000. – 529 p.

153. Doucette, G.J. Effects of selenium deficiency on the morphology and ultrastructure of the coastal marine diatom *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae) / G.J. Doucette, N.M. Price, P.J. Harrison // *Journal of Phycology*. – 1987. – Vol. 23. – P. 9–17.

154. Dubois, M. Selenium assimilation and loss by an insect predator and its relationship to Se subcellular partitioning in two prey types / M. Dubois, L. Hare // *Environmental Pollution*. – 2009. – Vol. 157. – P. 772–777.

155. Dungan, R.S. A wind tunnel for measuring selenium volatilization under field-like conditions / R.S. Dungan, A. Stork, W.T. Frankenberger // *Journal of Environmental Quality*. – 2000. – Vol. 29. – P. 460–466.

156. Eapen, S. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals / S. Eapen, S.F. de Souza // *Biotechnology Advances*. – 2005. – Vol. 23. – P. 97–114.

157. *Ecological entomology* / Ed. by C.B. Huffaker and A.P. Gutierrez. – Second edition. – New York : Wiley, 1998. – 776 p.

158. Eich-Greatorex, S. Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic matter content and pH / S. Eich-Greatorex, T.A. Sogn, A.F. Øgaard, I. Aasen // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. – 2007. – Vol. 79. – P. 221–231.

159. Elrashidi, M.A. Solubility, speciation, and transformations of selenium in soils / M.A. Elrashidi, D.C. Adriano, W.L. Lindsay // *Agriculture and the Environment*. Ed. by L.W. Jacobs. – Madison, WI: Soil Science Society of America, 1989. – P. 51–63.

160. Erdenetsogt, E. Health risk connected with the low selenium levels in foodstuffs of Mongolia / E. Erdenetsogt, N.A. Golubkina, S.M. Nadezhdin, B. Monhoo, J. Batjargal // *Environment and Natural Resources Research*. – 2014. – Vol. 4. – P. 192–203.

161. Eremia, N. The content of micro- and macroelements in propolis / N. Eremia, T. Dabija // *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary*

Medicine Cluj-Napoca. Animal Science and Biotechnologies. – 2007. – No. 63–64. – P. 176–178.

162. Eremia, N. Micro- and macroelements content in soil, plants nectaropollenifer leaves, pollen and bees body / N. Eremia, T. Dabija, I. Dodon // Animal Science and Biotechnologies. – 2010. – Vol. 43. – P. 180–182.

163. Ermakov, V.V. Problems of extremal geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere / V.V. Ermakov // Biogeochemistry and Geochemical Ecology. – M. : Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 2001. – P. 98–144.

164. Ernst, W.H.O. Selenpflanzen (Selenophyten) / W.H.O. Ernst // Pflanzenökologie und Mineralstoffwechsel. Ed. by H. Kinzel. – Stuttgart : Verlag Eugen Ulmer, 1982. – P. 511–519.

165. Fadhl, T.A. The mineral content of some Yemeni honeys / T.A. Fadhl, Y.A. Kassem, W.M. Abuallah // Альманах современной науки и образования. – 2008. – №12. – С. 17–27

166. Fan, T.W.M. Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California / T.W.M. Fan, S.J. The, D.E. Hinton, R.M. Higashi // Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands). – 2002. – Vol. 57. – P. 65–84.

167. Farag, A.M. Concentrations of metals associated with mining wastes in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene river basin, Idaho / A.M. Farag, D.F. Woodward, J.N. Goldstein, W. Brumbaugh, J.S. Meyer // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 1998. – Vol. 34. – P. 119–127.

168. Feist, L.J. Ecotypic variation in selenium accumulation among populations of *Stanleya pinnata* / L.J. Feist, D.R. Parker // New Phytologist. – 2001. – Vol. 149. – P. 61–69.

169. Fernandez-Martinez, A. Selenium environmental cycling and bioavailability : a structural chemist point of view / A. Fernandez-Martinez, L. Charlet // Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2009. – Vol. 8. – P. 81–110.

170. Ferreira, I.C. Antioxidant activity of Portuguese honey samples : different contributions of the entire honey and phenolic extract / I.C. Ferreira, E. Aires, J.C. Barreira, L.M. Estevinho // *Food Chemistry*. – 2009. – Vol. 114. – P. 1438–1443.

171. Fisher, N.S. The release of trace elements by dying marine phytoplankton / N.S. Fisher, M. Wentz // *Deep-Sea Research*. – 1993. – Vol. 40. – P. 671–694.

172. Flury, M. Long-term depletion of selenium from Kesterson dewatered sediments / M. Flury, W.T. Frankenberger, W.A. Jury // *Science of the Total Environment*. – 1997. – Vol. 198. – P. 259–270.

173. Fordyce, F.M. Selenium geochemistry and health / F.M. Fordyce // *Ambio*. – 2007. – Vol. 36. – P. 94–97.

174. Formicki, G. Metal content in honey, propolis, wax, and bee pollen and implications for metal pollution monitoring / G. Formicki, A. Gren, R. Stawarz, B. Zysk, A. Gal // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2013. – Vol. 22. – P. 99–106.

175. Freeman, J.L. Selenium accumulation protects plants from herbivory by Orthoptera via toxicity and deterrence / J.L. Freeman [et al.] // *New Phytologist*. – 2007. – Vol. 175. – P. 490–500.

176. Freeman, J.L. Selenium-tolerant Diamondback Moth disarms hyperaccumulator plant defense / J.L. Freeman, C.F. Quinn, M.A. Marcus, S. Fakra, E.A. Pilon-Smits // *Current Biology*. – 2006. – Vol. 16. – P. 2181–2192.

177. Galeas, M.L. Selenium hyperaccumulation affects plant arthropod load in the field / M.L. Galeas [et al.] // *New Phytologist*. – 2008. – Vol. 177. – P. 715–724.

178. Garbisu, C. Bacterial reduction of selenite to elemental selenium / C. Garbisu, T. Ishii, T. Leighton, B.B. Buchanan // *Chemical Geology*. – 1996. – Vol. 132. – P. 199–204.

179. Geering, H.R. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils / H.R. Geering, E.E. Cary, L.H.P. Jones, W.H. Allaway // *Soil Science Society of America Journal*. – 1968. – Vol. 32. – P. 35–40.

180. Gissel-Nielsen, G. Influence of pH and texture of the soil on plant uptake of added selenium / G. Gissel-Nielsen // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1971. – Vol. 19. – P. 1165–1167.

181. Gissel-Nielsen, G. Ecological effects of selenium application to field crops / G. Gissel-Nielsen, M. Gissel-Nielsen // *Ambio*. – 1973. – Vol. 2. – P. 114–117.

182. Goh, K.-H. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil : effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption / K.-H. Goh, T.-T. Lim // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 55. – P. 849–859.

183. Golubkina, N. Selenium accumulation by mushrooms in the Dniester River Valley / N. Golubkina, M. Kapitalchuk, S. Sheshnitsan, T. Grishina, I. Kapitalchuk // *Trace Elements in Medicine*. – 2014. – No. 15. – P. 19–26.

184. Golubkina, N.A. Ecological importance of insects in selenium biogenic cycling [Электронный ресурс] / N.A. Golubkina, S.S. Shehnitsan, M.V. Kapitalchuk // *International Journal of Ecology*. – 2014. – Vol. 2014, Article ID 835636. – 6 p. – Режим доступа: doi:10.1155/2014/835636.

185. Gómez-Caravaca, A. Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees / A. Gómez-Caravaca, M. Gómez-Romero, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2006. – Vol. 41. – P. 1220–1234.

186. Gondi, F. Selenium in Hungary. The rock-soil-human system / F. Gondi, G. Panto, J. Feher, G. Bogy, G. Alfthan // *Biological Trace Element Research*. – 1992. – Vol. 35. – P. 299–306.

187. Gong, S. Multivariate analyses of element concentration revealed the grouping of propolis from different regions in China / S. Gong, L. Luo, W. Gong, Y. Gao, M. Sie // *Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 134. – P. 583–588.

188. González-Martín, M.I. Determination of the mineral composition and toxic element contents of propolis by near infrared spectroscopy / M.I. González-Martín [et al.] // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15. – P. 27854–27868.

189. Gustafsson, J.P. The association between selenium and humic substances in forested ecosystems – laboratory evidence / J.P. Gustafsson, L. Johnsson // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1994. – Vol. 8. – P. 141–147.

190. Hamilton, S.J. Rationale for a tissue-based selenium criterion for aquatic life / S.J. Hamilton // *Aquatic Toxicology*. – 2002. – Vol. 57. – P. 85–100.

191. Hamilton, S.J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain / S.J. Hamilton // *Science of the Total Environment*. – 2004. – Vol. 326. – P. 1–31.

192. Hare, L. Aquatic insects and trace metals : bioavailability, bioaccumulation, and toxicity / L. Hare // *Critical Reviews in Toxicology*. – 1992. – Vol. 22. – P. 327–369.

193. Harmanescu, M. Mineral micronutrients composition of bee's pollen / M. Harmanescu, D. Popovici, I. Gergen // *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. – 2007. – Vol. 8. – P. 175–182.

194. Hart, D.J. Selenium concentration and speciation in biofortified flour and bread: retention of selenium during grain biofortification, processing and production of Se-enriched food / D.J. Hart [et al.] // *Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 126. – P. 1771–1778.

195. Hatfield, D.L. Biosynthesis of selenocystein and its incorporation into protein as the 21st amino acid / D.L. Hatfield [et al.] // *Comprehensive Natural Products Chemistry*. – 1999. – Vol. 4. – P. 353–380.

196. Havsteen, B. The biochemistry and medical significance of the flavonoids / B. Havsteen // *Pharmacology and Therapeutics*. – 2002. – Vol. 96. – P. 167–202.

197. Haygarth, P.M. Global importance and global cycling of selenium / P.M. Haygarth // *Selenium in the Environment* / Ed. by W.T. Frankenberger and S. Benson. – New-York : Marcell Dekker Inc., 1994. – P. 1–28.

198. Haygarth, P.M. Plant selenium from soil and the atmosphere / P.M. Haygarth, A.F. Harrison, K.C. Jones // *Journal of Environmental Quality*. – 1995. – Vol. 24. – P. 768–771.

199. Herbel, M.J. Reduction of elemental selenium to selenide : experiments with anoxic sediments and bacteria that respire Se-oxyanions / M.J. Herbel, J.S. Blum, R.S. Oremland // *Geomicrobiology Journal*. – 2003. – Vol. 20. – P. 587–602.
200. Hettiarachchi, G.M. Boron, molybdenum, and selenium / G.M. Hettiarachchi, U.C. Gupta // *Soil Sampling and Methods of Analysis* / Ed. by M.R. Carter, E.G. Gregorich. – Boca-Raton, FL : CRC Press, 2007. – P. 95–108.
201. Hillwalker, W.E. Selenium accumulation patterns in lotic and lentic aquatic systems / W.E. Hillwalker, P.C. Jepson, K.A. Anderson // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Vol. 366. – P. 367–379.
202. Hladun, K.R. Selenium toxicity to honey bee (*Apis mellifera* L.) pollinators : effects on behaviors and survival / K.R. Hladun, B.H. Smith, J.A. Mustard, R.R. Morton, J.T. Trumble // *PloS ONE*. – 2012. – Vol. 7. – P. 1–10.
203. Hladun, K.R. Effects of selenium on development, survival, and accumulation in the honeybee (*Apis mellifera* L.) / K.R. Hladun, O. Kaftanoglu, D.R. Parker, K.D. Tran, J.T. Trumble // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2013. – Vol. 32. – P. 2584–2592.
204. Hu, M.H. Preferential uptake of Se(IV) over Se(VI) and the production of dissolved organic Se by marine phytoplankton / M.H. Hu, Y.P. Yang, J.M. Martin, K. Yin, P.J. Harrison // *Marine Environmental Research*. – 1997. – Vol. 44. – P. 225–231.
205. Jackson, B.P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides / B.P. Jackson, W.P. Miller // *Soil Science Society of America Journal*. – 2000. – Vol. 64. – P. 1616–1622.
206. Jasonsmith, J.F. Selenium bioaccumulation and biomagnification in Lake Wallace, New South Wales, Australia / J.F. Jasonsmith, W. Maher, A.C. Roach, F. Krikowa // *Marine and Freshwater Research*. – 2008. – Vol. 59. – P. 1048–1060.
207. Jensen, P. Ecological consequences of bioavailability of metals and metalloids in insects / P. Jensen, J.T. Trumble // *Recent Research Developments in Entomology*. – 2003. – №4. – P. 1–17.

208. Jensen, P.D. Developmental responses of a terrestrial insect detritivore, *Megaselia scalaris* (Loew) to four selenium species / P.D. Jensen, M.D. Rivas, J.T. Trumble // *Ecotoxicology*. – 2005. – Vol. 14. – P. 313–322.

209. Johnson, C.M. Selenium in soils and plants : contrasts in conditions providing safe but adequate amounts of selenium in the food chain / C.M. Johnson // *Trace Elements in Soil–Plant–Animal Systems* / Ed. by D.J. Nicholas, A.R. Egan. – New York : Academic Press, 1975. – P. 165–180.

210. Johnsson, L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH / L. Johnsson // *Plant and Soil*. – 1991. – Vol. 133. – P. 57–64.

211. Jones, G.D. Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change / G.D. Jones, B. Droz, P. Greve, P. Gottschalk, D. Poffet et al. // *PNAS*. – 2017. – Vol. 114. – P. 2848–2853.

212. Jump, R.K. Soil test extractants for predicting selenium in plants / R.K. Jump, B.R. Sabey // *Selenium in agriculture and the Environment* / Ed. by L.W. Jacobs. – Madison, WI : Soil Science Society of America, 1989. – P. 95 – 106.

213. Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants / A. Kabata-Pendias. – Fourth edition. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2011. – 548 p.

214. Kapitalchuk, I. Selenium in Soils of Moldova / I. Kapitalchuk, N. Golubkina, M. Kapitalchuk, S. Sheshnitsan // *Journal of Environmental Science and Engineering A*. – 2014. – Vol. 3. – P. 268–273.

215. Kapitalchuk, I. Selenium and other elements accumulation by higher fungi in ecosystems of the Dniester River Valley / I. Kapitalchuk, N. Golubkina, S. Sheshnitsan, M. Kapitalchuk, T. Grishina // *Studia Universitatis Moldaviae. Seria “Științe reale și ale naturii”*. – No 6. – 2014. – P. 103–107.

216. Kostić, A.Ž. Mineral content of bee pollen from Serbia / A.Ž. Kostić [et al.] // *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. – 2015. – Vol. 66. – P. 251–258.

217. Kraus, J.M. Metamorphosis alters contaminants and chemical tracers in insects : implications for food webs / J.M. Kraus [et al.] // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 48. – P. 10957–10965.

218. Kryukov, G.V. Characterization of mammalian selenoproteomes / G.V. Kryukov [et al.] // *Science*. – 2003. – Vol. 300. – P. 1439–1443.
219. Kryukov, G.V. The prokaryotic selenoproteome / G.V. Kryukov, V.N. Gladyshev // *EMBO Journal*. – 2004. – Vol. 5. – P. 538–543.
220. Kulp, T.R. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA / T.R. Kulp, L.M. Pratt // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – Vol. 2004. – Vol. 68. – P. 3687–3701.
221. Lakin, H.W. Selenium accumulation in soils and its absorption by plants and animals / H.W. Lakin // *Geological Society of America Bulletin*. – 1972. – Vol. 83. – P. 181–190.
222. Lalitha, K. Metabolic relevance of selenium in the insect *Corcyra cephalonica*. Uptake of ^{75}Se and subcellular distribution / K. Lalitha, P. Rani, V. Narayanaswami // *Biological Trace Element Research*. – 1994. – Vol. 41. – P. 217–233.
223. Le Hécho, I. Influence of selenium speciation and fractionation on its mobility in soils / I. Le Hécho, J. Tolu, Y. Thiry, M. Bueno, M. Potin-Gautier // *Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media* / Ed. by H. Magdi Selim. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2012. – P. 216–230.
224. 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, C. Mondini // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 1996. – Vol. 43. – P. 1–9.
225. Lemly, A.D. Selenium assessment in aquatic ecosystems : a guide for hazard evaluation and water quality criteria / A.D. Lemly. – New York : Springer, 2002. – 162 p.
226. Lemly, A. D. Environmental implications of excessive selenium : a review / A.D. Lemly // *Biomedical and Environmental Sciences*. – 1997. – Vol. 10. – P. 415–435.
227. Lemly, A.D. Aquatic cycling of selenium : implications for fish and wildlife / Lemly, A.D., G.J. Smith // *Fish and Wildlife Leaflet*, Fish and Wildlife Service, United States Department of the Interior, Washington D.C. – 1987. – Vol. 12. – P. 1–10.

228. Lemly, A.D. Ecosystem recovery following selenium contamination in a freshwater reservoir / A.D. Lemly // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1997. – Vol. 36. – P. 275–281.

229. Lescure, A. Selenoprotein function and muscle disease / A. Lescure, M. Rederstorff, A. Krol, P. Guicheney, V. Allamand // *Biochimica et Biophysica Acta*. – General Subjects. – 2009. – Vol. 1790. – P. 1569–1574.

230. Lévesque, M. Selenium distribution in Canadian soil profiles / M. Lévesque // *Canadian Journal of Soil Science*. – 1974. – Vol. 54. – P. 63–68.

231. Li, Y.H. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area / Y.H. Li, W. Wang, K.L. Luo, H.R. Li // *China Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – Vol. 20. – P. 859–864.

232. Luo, K.L. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain / K.L. Luo, L.R. Xu, J.A. Tan, D.H. Wang, L.H. Xiang // *China Environmental Geology*. – 2004. – Vol. 45. – P. 426–432.

233. Luoma, S.N. Emerging opportunities in management of selenium contamination / S.N. Luoma, T.S. Presser // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol. 43. – P. 8483–8487.

234. Maier, K.J. Ecotoxicology of selenium in freshwater systems / K.J. Maier, A.W. Knight // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. – 1994. – Vol. 134. – P. 31–48.

235. Maksimović, Z.J. Selenium deficiency in Serbia and possible effects on health / Z.J. Maksimović, I. Djujić // *Biomedical and Environmental Sciences*. – 1997. – Vol. 10. – P. 300–306.

236. Martínez, M. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite / M. Martínez // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252. – P. 3767–3773.

237. Martin-Romero, F.J. Selenium metabolism in *Drosophila* / F.J. Martin-Romero [et al.] // *Journal of Biological Chemistry*. – 2001. – Vol. 276. – P. 29798–29804.

238. Mason, R.P. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium and cadmium by freshwater invertebrates and fish /

R.P. Mason, J.-M. Laporte, S. Andres // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2000. – Vol. 38. – P. 283–297.

239. Masscheleyn, P.H. Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH / P.H. Masscheleyn, R.D. Delaune, Jr.W.H. Patrick // Environmental Science and Technology. – 1990. – Vol. 24. – P. 91–96.

240. Mayland, H.F. Selenium mobility in soils and its absorption, translocation, and metabolism in plants / H.F. Mayland, L.P. Gough, K.C. Stewart // Proceedings of the 1990 Billings Land Reclamation Symposium on selenium in arid and semiarid environments, Western United States. – 1991. – P. 55–64.

241. Mehdawi, A.F. Ecological aspects of plant selenium hyperaccumulation / A.F. Mehdawi, E.A.H. Pilon-Smiths // Plant Biology. – 2012. – Vol. 14. – P. 1–10.

242. Meyer, R.D. The geochemistry and biogeochemistry of selenium in relation to its deficiency and toxicity in animal / R.D. Meyer, R.G. Burau // The Proceedings Of Selenium in the Environment. – Sacramento, CA, USA, 1995.

243. Milne, J.B. The uptake and metabolism of inorganic selenium species / J.B. Milne // Environmental Chemistry of Selenium / Ed. by W.T.Jr. Frankenberger, R.A. Engberg. – Boca Raton, FL : CRC Press, 1998. – P. 459–476.

244. Moraru, C.E. Selenium contamination in Moldova groundwater / C.E. Moraru // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM. – 2011. – №1. – P. 74–84.

245. Mutsaers, M. Bee products : properties, processing and marketing. Agro dok, 42 / M. Mutsaers [et al.]. – Wageningen : Agromisa, 2005. – 94 p.

246. Nagpal, N.K. Water quality guidelines for selenium : Technical appendix. Victoria, BC (CA) / N.K. Nagpal, K. Howell [Электронный ресурс]. – BC Ministry of Water, Land and Air Protection, Water Protection Branch, 2001. – Режим доступа: <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/selenium/index.html>.

247. Nakamaru, Y.M. Speciation and bioavailability of selenium and antimony in non-flooded and wetland soils : a review / Y.M. Nakamaru, J. Altansuvd // Chemosphere. – 2014. – Vol. 111. – P. 366–371.

248. Nascimento, C.W.A. Phytoextraction : a review on enhanced metal availability and plant accumulation / C.W.A. Nascimento, B. Xing // *Scientia Agricola*. – 2006. – Vol. 63. – P. 299–311.

249. Nation, J.L. Insect physiology and biochemistry / J.L. Nation. – Boca-Raton : CRC Press, 2008. – 560 p.

250. National Research Council (US) Subcommittee on Selenium. Selenium in Nutrition : Revised Edition. – Washington, DC, USA : National Academies Press, 1983. – 174 p.

251. Neal, R.H. Selenite adsorption on Alluvial soils : II. Solution composition effects / R.H. Neal, G. Sposito, K.M. Holtzclaw, S.J. Traina // *Soil Science Society of America Journal*. – 1987. – Vol. 51. – P. 1165–1169.

252. Ogle, R.S. Bioaccumulation of selenium in aquatic ecosystems / R.S. Ogle [et al.] // *Lake and Reservoir Management*. – 1988. – Vol. 4. – P. 165–173.

253. Ohlendorf, H.M. Ecotoxicology of selenium / H.M. Ohlendorf // *Handbook of Ecotoxicology*. – Second edition. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. – P. 465–500.

254. Ohlendorf, H.M. The birds of Kesterson Reservoir : A historical perspective / H.M. Ohlendorf // *Aquatic Toxicology*. – 2002. – Vol. 57. – P. 1–10.

255. Oldfield, J.E. Selenium World Atlas : Updated Edition. / J.E. Oldfield. – Grimbergen, Belgium : Selenium-Tellurium Development Association, 2002. – 59 p.

256. Oram, L.L. Chemical speciation and bioavailability of selenium in the rhizosphere of *Symphyotrichum eatonii* from reclaimed mine soils / L.L. Oram, D.G. Strawn, G. Möller // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – Vol. 45. – P. 870–875.

257. Oremland, R.S. Measurement of *in situ* rates of selenate removal by dissimilatory bacterial reduction in sediments / R.S. Oremland, N.A. Steinberg, A.S. Maest, L.G. Miller, J.T. Hollibaugh. *Environmental Science and Technology*. – 1990. – Vol. 24. – P. 1157–1164.

258. Orr, P.L. Food chain transfer of selenium in lentic and lotic habitats of a western Canadian watershed / P.L. Orr, K.R. Guiger, C.K. Russel // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2006. – Vol. 63. – P. 175–188.

259. Pelletier, E. Mercury–Se interactions in aquatic organisms : a review / E. Pelletier // *Marine Environmental Research*. – 1986. – Vol. 18. – P. 111–132.

260. Pickering, I.J. Quantitative, chemically specific imaging of selenium transformation in plants / I.J. Pickering, R.C. Prince, D.E. Salt, G.N. George // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. – 2000. – Vol. 97. – P. 10717–10722.

261. Pickering, I.J. Chemical form and distribution of selenium and sulfur in the selenium hyperaccumulator *Astragalus bisulcatus* / I.J. Pickering [et al.] // *Plant Physiology*. – 2003. – Vol. 131. – P. 1460–1467.

262. Pilon-Smits, E.A.H. Overexpression of ATP sulfurylase in Indian mustard leads to increased selenate uptake, reduction, and tolerance / E.A.H. Pilon-Smits [et al.] // *Plant Physiology*. – 1999. – Vol. 119. – P. 123–132.

263. Pisani, A. Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy) / A. Pisani, G. Protano, F. Riccobono // *Food Chemistry*. – 2008. – Vol. 107. – P. 1553–1560.

264. Plant, J.A. Arsenic and Selenium / J.A. Plant [et al.] // *Treatise on Geochemistry* / Ed. by K.H. Turekian, H.D. Holland. – Second edition. – Oxford, UK : Elsevier, 2014. – P. 13–57.

265. Popham, H.J.R. Effect of dietary selenium supplementation on resistance to baculovirus infection / H.J.R. Popham, K. Shelby // *Biological Control*. – 2005. – Vol. 32. – P. 419–429.

266. Popham, H.J.R. Effect of inorganic and organic forms of selenium supplementation on development of larval *Heliothis virescens* / H.J.R. Popham, K. Shelby // *Entomologia Experimentalis et Applicata*. – 2007. – Vol. 125. – P. 171–178.

267. Presser, T.S. A methodology of ecosystem scale modeling of selenium / T.S. Presser, S.N. Luoma // *Integrated Environmental Assessment and Management*. – 2010. – Vol. 6. – P. 685–710.

268. Presser, T.S. Geochemical evidence for Se mobilization by the weathering of pyritic shale, San Joaquin Valley, California, USA / T.S. Presser, W.C. Swain // *Applied Geochemistry*. – 1990. – Vol. 5. – P. 703–717.

269. Presser, T.S. Bioaccumulation of selenium from natural geologic sources in western states and its potential consequences / T.S. Presser, M.A. Sylvester, W.H. Low // *Environmental Management*. – 1994. – Vol. 18. – P. 423–436.

270. Price, N.M. Selenium : an essential element for growth of the coastal marine diatom *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae) / N.M. Price, P.A. Thompson, P.J. Harrison // *Journal of Phycology*. – 1987. – Vol. 23. – P. 1–9

271. Qin, H. Selenium fractions in organic matter from Se-rich soils and weathered stone coal in selenosis areas of China / H. Qin, J. Zhu, H. Su // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 86. – P. 626–633.

272. Quinn, F. Selenium accumulation in flowers and its effects on pollination / F. Quinn [et al.] // *New Phytologist*. – 2011. – Vol. 192. – P. 727–737.

273. Reeves, R.D. Metal accumulating plants / R.D. Reeves, A.J.M. Baker // *Phytoremediation of toxic metals : using plants to clean up the environment* / Ed. by I. Raskin, B.D. Ensley. – New York, USA: Wiley, 2000. – P. 193–229.

274. Renkema, H. The effect of transpiration on selenium uptake and mobility in durum wheat and spring canola / H. Renkema [et al.] // *Plant and Soil*. – 2012. – Vol. 354. – P. 239–250.

275. Riedel, G.F. Uptake of selenium by fresh-water phytoplankton / G.F. Riedel, D.P. Ferrier, J.G. Sanders // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1991. – Vol. 57. – P. 23–30.

276. Roditi, H.A. Uptake of dissolved organic carbon and trace elements by zebra mussels / H.A. Roditi, N.S. Fisher, S.A. Sanudo-Willhelmy // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – Vol. 34. – P. 2817–2825.

277. Rogers, P.A.M. Selenium toxicity in farm animals : Treatment and prevention / P.A.M. Rogers, S.P. Arora, G.A. Fleming, R.A.P. Crinion, and J.G.Ir. McLaughlin // *Veterinary Journal*. – 1990. – Vol. 43. – P. 151–153.

278. Roman, A. The influence of environment on accumulation of toxic elements in honey bees' body / A. Roman // *International Society of Animal Igiene*. – 2005. – Vol. 2. – P. 423–426.

279. Roman, A. Content of some trace elements in fresh honeybee pollen / A. Roman // *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. – 2007. – Vol. 57. – P. 475–478.

280. Roman, A. Levels of copper, selenium, lead, and cadmium in forager bees / A. Roman // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2010. – Vol. 19. – P. 663–669.

281. Roman, A. Comparative study of selected toxic elements in propolis and honey / A. Roman, B. Madras-Majewska, E. Popiela-Pleban // *Journal of Apicultural Science*. – 2011. – Vol. 55. – 97–106.

282. Rosenfeld, I. Selenium : geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition / I. Rosenfeld, O.A. Beath. – New York : Academic Press, 1964. – 411 p.

283. Rovira, M. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides : goethite and hematite / M. Rovira [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 150. – P. 279–284.

284. Schilling, K. A method to quantitatively trap volatilized organoselenides for stable selenium isotope analysis / K. Schilling, W. Wilcke // *Journal of Environmental Quality*. – 2011. – Vol. 40. – P. 1021–1027.

285. Schowalter, T.D. *Insect Ecology : an Ecosystem Approach* / T.D. Schowalter. – Third edition. – San Diego, CA: Academic Press, 2011. – 650 p.

286. Scott, M.J. Reactions at oxide surfaces. 2. Oxidation of Se (IV) by synthetic birnessite / M.J. Scott, J.J. Morgan // *Environmental Science and Technology*. – 1996. – Vol. 30. – P. 1990–1996.

287. Séby, F. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C / F. Séby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, G. Borge, O.F.X. Donard // *Chemical Geology*. – 2001. – Vol. 171. – P. 173–194.

288. Seiler, R.L. Irrigation-induced contamination of water, sediment, and biota in the western United States – synthesis of data from the National Irrigation Water

Quality Program / R.L. Seiler, J.P. Skorupa, D.L. Naftz, B.Th. Nolan. – U.S. Geological Survey professional paper ; 1655. – 2003. – 123 p.

289. Seiler, R.L. Areas Susceptible to Irrigation-Induced Selenium Contamination of Water and Biota in the Western United States / R.L. Seiler, J.P. Skorupa, L.A. Peltz. – U.S. Geological Survey Circular 1180. – Carson City, NV, USA, 1999. –36 p.

290. Sforcin, J.M. Propolis and the immune system : A review / J.M. Sforcin // Journal of Ethnopharmacology. – 2007. – Vol. 113. – P. 1–14.

291. Shanker, A.K. Countering UV-B stress in plants : does selenium have a role? / A.K. Shanker // Plant and Soil. – 2006. – Vol. 282. – P. 21–26

292. Shao, S.X. The biogeochemistry of selenium in Sunan grassland, Gansu, Northwest China, casts doubt on the belief that Marco Polo reported selenosis for the first time in history / S.X. Shao, B.S. Zheng // Environmental Geochemistry and Health. – 2008. – 30. –P. 307–314.

293. Shardendu, S.N. Phytoremediation of selenium by two helophyte species in subsurface flow constructed wetland / S.N. Shardendu, S.F. Boulyga, E. Stengel // Chemosphere. – 2003. – Vol. 50. – P. 967–997.

294. Shwartz, K. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration / K. Shwartz, C.M. Foltz // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – Vol. 79. – P. 3292–3293.

295. Siddique, T. Bacterial diversity in selenium reduction of agricultural drainage water amended with rice straw / T. Siddique [et al.] // Journal of Environmental Quality. – 2005. – Vol. 34. – P. 217–226.

296. Simmons, T.W. Selenium modulates peroxidation in the absence of glutathione peroxidase in *Musca domestica* / T.W. Simmons, I.S. Jamall, R.A. Lockshin // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 1989. – Vol. 165. – P. 158–163.

297. Smitha, S. Effects of selenium on the physiology of heart beat, oxygen consumption and growth in silkworm *Bombyx mori* L. / S. Smitha, A.V.B. Rao // American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences. – 2010. – Vol. 2. – P. 215–219.

298. Solayman, Md. Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: a comprehensive review / Md. Solayman [et al.] // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2016. – Vol. 15. – P. 219–233.

299. Sors, T.G. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants / T.G. Sors, D.R. Ellis, D.E. Salt // *Photosynthesis Research*. – 2005. – Vol. 86. – P. 373–389.

300. Spallholz, J.E. Selenium toxicity: cause and effects in aquatic birds / J.E. Spallholz, D.J. Hoffman // *Aquatic Toxicology*. – 2002. – Vol. 57. – P. 27–37.

301. Sposito, G. *The Chemistry of Soils* / G. Sposito. – Oxford, UK : Oxford University Press, 1989. – 277p.

302. Stadtman, T.C. Selenocysteine / T.C. Stadtman // *Annual Review of Biochemistry*. – 1996. – Vol.65. – P. 83–100.

303. Stankovska, E. Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry / E. Stankovska, T. Stafilov, R. Šajn // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2008. – Vol. 142. – P. 117–126

304. Stewart, A.R. Food web pathway determines how selenium affects aquatic ecosystems: a San Francisco Bay case study / A.R. Stewart, S.N. Luoma, C.E. Schlekat, M.A. Doblin, K.A. Hieb // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – Vol. 38. – P. 4519–4526.

305. Stewart, R. Bioaccumulation and trophic transfer of selenium / R. Stewart [et al.] // *Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment*. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. – P. 93–139.

306. Sunde, R.A. The biochemistry of selenoproteins / R.A. Sunde // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – Vol. 61. – P. 1891–1900.

307. Swift, M.C. Stream ecosystem response to, and recovery from, experimental exposure to selenium / M.C. Swift // *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*. – 2002. – Vol. 9. – P. 159–184.

308. Szczêsna, T. Concentration of selected elements in honeybee-collected pollen / T. Szczêsna // *Journal of Apicultural Science*. – 2007.– Vol. 51. – P. 5–12.

309. Tam, K. Growth mechanism of amorphous selenium nanoparticles synthesized by *Shewanella* sp. HN-41 / K. Tam [et al.] // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. – 2010. – Vol. 74. – P. 696–700.

310. Tan, J. Selenium in soil and endemic diseases in China / J. Tan [et al.] // The Science of the Total Environment. – 2002. – Vol. 284. – 227–235.

311. Terry, N. Selenium in higher plants / N. Terry, A.M. Zayed, M.P. de Souza, A.S. Tarun // Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology. – 2000. – Vol. 51. – P. 401–32

312. Thornton, I. Geochemical aspects of selenium in British soils and implications to animal health / I. Thornton, D.G. Kinniburgh, G. Pullen, C.A. Smith // Trace Substances in Environmental Health. Volume XVII / Ed by D.D. Hemphill. – Columbia, DC, USA : University of Missouri, 1983. – P. 391–398.

313. Timmerman, K.R. Accumulation and effects of trace metals in freshwater invertebrates / K.R. Timmerman // Ecotoxicology of Metals in Invertebrates / Ed. by R. Dallinger and Ph.S. Rainbow. – Boca-Raton, FL : Lewis Publishers, 1993. – P. 133–148.

314. Tomic, S. Mineral composition of selected Serbian propolis samples / S. Tomic [et al.] // Journal of Apicultural Science. – 2017. – Vol. 61. – P. 5–15.

315. Trelease, S.F. Selenium, its geological occurrence and its biological effects in relation to Botany, Chemistry, Agriculture, Nutrition, and Medicine / S.F. Trelease, O.A. Beath. – New York : Trelease&Beath, 1949. – 292 p.

316. Trumble, J.T. Influence of form and quantity of selenium on the development and survival of an insect herbivore / J.T. Trumble, G.S. Kund, K.K. White // Environmental Pollution. – 1998. – Vol. 101. – P. 175–82.

317. Tuttle, M.L.W. Contaminants from Cretaceous black shale: I. Natural weathering processes controlling contaminant cycling in Mancos Shale, southwestern United States, with emphasis on salinity and selenium / M.L.W. Tuttle, J.W. Fahy, J.G. Elliott, R.I. Grauch, L.L. Stillings // Applied Geochemistry. – 2014. – Vol. 46. – P. 57–71.

318. Tuzen, M. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey / M. Tuzen, S. Silici, D. Mendil, M. Soylak // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 103. – P. 325–330.

319. USDOJ (US Department of the Interior). Guidelines for interpretation of the biological effects of selected constituents in biota, water, and sediment. Selenium. National Irrigation Water Quality Program Information Report No.3. – Denver, CO, 1998. – 184 p.

320. Van der Steen, J.J.M. Think regionally, act locally : metals in honeybee workers in the Netherlands (surveillance study 2008) / J.J.M. Van der Steen, B. Cornelissen, T. Blacquièrè, J.E.M.L. Pijnenburg, M. Severijnen // Environmental Monitoring and Assessment. – 2016. – Vol. 188. Article 463. – P. 1–9.

321. Van Der Steen, J.J.M. Spatial and temporal variation of metal concentrations in adult honeybees (*Apis mellifera* L.) / J.J.M. Van Der Steen, J. De Kraker, T. Grotenhuis // Environmental Monitoring and Assessment. – 2012. – Vol. 184. – P. 4119–4126

322. Vanda Papp, L. From selenium to selenoproteins : synthesis, identity, and their role in human health / L. Vanda Papp, J. Lu, A. Holmgren, K.K. Khanna // Antioxidants and Redox Signaling. – 2007. – Vol. 7. – P. 775–806.

323. Verbruggen, N. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants / N. Verbruggen, C. Hermans, H. Schat // New Phytologist. – 2009. – Vol. 181. – P. 759–776.

324. Vickerman, D.B. Biotransfer of selenium: effects on an insect predator, *Podisus maculiventris* / D.B. Vickerman, J.T. Trumble // Ecotoxicology. – 2003. – Vol. 12. – P. 497–504.

325. Vickerman, D.B. Feeding preferences of *Spodoptera exigua* in response to form and concentration of selenium / D.B. Vickerman, J.T. Trumble // Archives of Insect Biochemistry and Physiology. – 1999. – Vol. 42. – P. 64–73.

326. Vickerman, D.B. Effect of selenium-treated alfalfa on development, survival, feeding and oviposition preferences of *Spodoptera exigua* (Lepidoptera :

Noctuidae) / D.B. Vickerman, J. Young, J.T. Trumble // *Environmental Entomology*. – 2002. – Vol. 31. – P. 953–959.

327. Vine, J.D. Element Distribution in Some Paleozoic Black Shales and Associated Rocks / J.D. Vine. – USGS Bulletin 1214-G. – Washington, USA, 2013. – 40 p.

328. Visscher, P.K. Foraging strategy of honeybee colonies in a temperate deciduous forest / P.K. Visscher, T.D. Seeley // *Ecology*. – 1982. – Vol. 63. – P. 790–801.

329. Wang, J. Speciation, distribution, and bioavailability of soil selenium in the Tibetan Plateau Kashin–Beck disease area – a case study in Songpan County, Sichuan Province, China / J.Wang [et al.] // *Biological Trace Element Research*. – 2013. – Vol. 156. – P. 367–375.

330. Wang, X. Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments / X. Wang, X. Liu // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2005. – Vol. 62. – P. 1–9.

331. Wang, Z. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments / Z. Wang, Y. Gao // *Applied Geochemistry*. – 2001. – Vol. 16. – P. 1345–1351.

332. Wang, Z. Chemical speciation of selenium in environmental media / Z. Wang, A. Peng // *Analytical Chemistry (China)*. – 1988. – Vol. 16. – P. 644–666.

333. Watts, D.L. The nutritional relationships of selenium / D.L. Watts // *Journal of Orthomolecular Medicine*. – 1994. – Vol. 9. – P. 111–117.

334. Webb, J.S. Seleniferous soils in parts of England and Wales / J.S. Webb, I. Thornton, W.K. Fletcher // *Nature*. – 1966. – Vol. 211. – P. 327.

335. Wells, J.M. Anion accumulation by the moss *Hylocomium splendens* : uptake and competition studies involving arsenate, selenate, phosphate, sulphate and sulphite / J.M. Wells, D.H.S. Richardson // *New Phytologist*. – 1985. – Vol. 101. – P. 571–583.

336. Wen, H. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate / H. Wen, J. Carignan // *Atmospheric Environment*. – 2007. – Vol. 41. – P. 7151–7165.

337. Weng, L. Speciation of Se and DOC in soil solution and their relation to Se bioavailability / L. Weng, F.A. Vega, S. Supriatin, W. Bussink, W.H. Van Riemsdijk // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – Vol. 45. – P. 262–267.

338. White, J. Honey composition and properties / J. White, L.W. Doner // *Beekeeping in the US Agriculture*. – USA Handbook 335. – 1980. – P. 82–91.

339. WHO/FAO. Human vitamin and mineral requirements : report of a joint FAO/WHO expert consultation. Bangkok, Thailand. – Rome : WHO/FAO, 2002. – 341 p.

340. Wilber, C.G. Toxicology of selenium : a review / C.G. Wilber // *Clinical toxicology*. – 1980. – Vol. 17. – P. 171–230.

341. Winkel, L.H.E. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces : a critical review / L.H.E. Winkel [et al.] // *Nutrients*. – 2015. – Vol. 7. – P. 4199–4239.

342. Workman, S.M. Importance of prereducing selenium (VI) to selenium (IV) and decomposing organic matter in soil extracts prior to determination of selenium using hydride generation / S.M. Workman, P.N. Soltanpour // *Soil Science Society of America Journal*. – 1980. – Vol. 44. – P. 1331–1332.

343. Wu, L. Selenium accumulation in submerged aquatic macrophytes *Potamogeton pectinatus* L. and *Ruppia maritima* L. from water with elevated chloride and sulfate salinity / L. Wu, X. Guo // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2002. – Vol. 51. – P. 22–27.

344. Wu, L. Distribution and biomagnifications of selenium in a restored upland grassland contaminated by selenium from agricultural drain water / L. Wu, J. Chen, K.K. Tanji, G.S. Bañuelos // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1995. – Vol. 14. – P. 733–742.

345. Yamada, H. Forms of soluble selenium in soil / H. Yamada, T. Hattori // *Soil Science and Plant Nutrition*. – 1989. – Vol. 5. – P. 553–563.

346. Yang, L. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH) / L. Yang, Z. Shahrivari, P.K. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2005. – Vol. 44. – P. 6804–6815.

347. Yasin, M. Microbial-enhanced selenium and iron biofortification of wheat (*Triticum aestivum* L.) – applications in phytoremediation and biofortification / M. Yasin, A.F. El-Mehdawi, A. Anwar, E.A. Pilon-Smits, M. Faisal // International Journal of Phytoremediation. – 2015. – Vol. 17. – P. 341–347.

348. Yokota, A. Selenium as inducer of glutathione peroxidase in low carbon dioxide grown *Chlamydomonas reinhardtii* / A. Yokota, S. Shigeoka, T. Onishi, S. Kitaoka // Plant Physiology. – 1988. – Vol. 86. – P. 649–651.

349. Young, T.F. What you need to know about selenium / T.F. Young [et al.] // Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. – P. 7–45.

350. Young, T.F. Appendix A : Selected case studies of ecosystem contamination by Se / T.F. Young [et al.] // Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. – P. 257–292.

351. Zawislanski, P. Nature and rates of selenium transformations : a laboratory study of Kesterson Reservoir soils / P. Zawislanski, M. Zavarin // Soil Science of America Journal. – 1996. – Vol. 60. – P. 791–800.

352. Zayed, A.M. Remediation of selenium-polluted soils and waters by phytovolatilization / A.M. Zayed, E.A.H. Pilon-Smits, M.P. de Souza, Z.Q. Lin, N. Terry // Phytoremediation of Metal-Contaminated Water and Soils / Ed. by N. Terry and G. Bañuelos. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1999. – P. 61–83.

353. Zhang, Y. The microbial selenoproteome of the Sargasso Sea / Y. Zhang, D.E. Fomenko, V.N. Gladyshev // Genome Biology. – 2005. – Vol. 6. – R37–R37.

354. Zhang, Y. Effect of arsenate and molybdate on removal of selenate from an aqueous solution by zero-valent iron / Y. Zhang, C. Amrhein, J. Frankenberger, T. William // Science of the Total Environment. – 2005. – Vol. 350. – P. 1–11.

355. Zhang, G.D. Selenium geological and geochemical environmental background in Enshi, Hubei / G.D. Zhang [et al.] // Acta Geologica Sinica. – 1998. – Vol. 19. – P. 59–67.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Первичные материалы полевых и лабораторных исследований

Таблица А.1 – Содержание селена в воде (мкг/л)

№ п/п	Наименование пробы	Селен	Место взятия пробы	Дата
1.	Вода	0,87	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	IX.2012
2.	Вода	0,78	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	IX.2012
3.	Вода	1,43	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	IX.2012
4.	Вода	3,25	с. Гояны, Дубоссарский район, Ягорлыкская заводь	IX.2012
5.	Вода	3,06	с. Гояны, Дубоссарский район, Ягорлыкская заводь	IX.2012
6.	Вода	0,71	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	IX.2012

Таблица А.2 – Содержание селена в детрите и донных отложениях (мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Наименование пробы	Селен	Место взятия пробы	Время сбора
1.	Детрит	2372	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	2016
2.	Детрит	764	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	2016
3.	Детрит	2773	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	2016
4.	Детрит	1876	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	2016
5.	Детрит	329	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	2016
6.	Детрит	3085	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	2016
7.	Донные отложения	737	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	2013
8.	Донные отложения	349	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	2013
9.	Донные отложения	3937	Кучурганское вдхр., канал отвода подогретых вод	2013
10.	Донные отложения	231	с. Гояны, Дубоссарский район, Ягорлыкская заводь	2013
11.	Донные отложения	293	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	2013
12.	Донные отложения	428	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2013

Таблица А.3 – Содержание селена в образцах почв (в мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Слой почвы, см	Селен	Тип почвы	Место взятия образца	Дата	
1	2	3	4	5	6	
1.	0–30	316	Чернозем типичный глинистый и тяжелосуглинистый	Вершина склона ЮЮВ с. Победа Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	96				
	2.	0–30				320±1
	3.	30–60				270±22
4.	60–100	174±10				
5.	0–30	200	Чернозем типичный глинистый и тяжелосуглинистый	Вершина склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	64				
	6.	0–30				144±11
	7.	30–60				158±5
8.	60–100	115±2				
9.	0–30	240	Чернозем типичный среднесмытый глинистый и тяжелосуглинистый	ЮЗ склон севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	72				
	10.	0–30				240±27
	11.	30–60				166±3
12.	60–100	142±4				
13.	0–30	201	Чернозем типичный глинистый и тяжелосуглинистый	Нижняя часть ЮЗ склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	84				
	14.	0–30				210±22
	15.	30–60				162±16
16.	60–100	126±11				
17.	0–30	228	Чернозем карбонатный малогумусный глинистый и тяжелосуглинистый	Вершина западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	78				
	18.	0–30				333±31
	19.	30–60				227±20
20.	60–100	176±10				
21.	0–30	275	Чернозем карбонатный малогумусный глинистый и тяжелосуглинистый	Западный склон СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	98				
	22.	0–30				274±5
	23.	30–60				295±25
24.	60–100	146±12				
25.	0–30	304	Чернозем карбонатный малогумусный глинистый и тяжелосуглинистый	Нижняя часть западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	97				
	26.	0–30				654±58
	27.	30–60				249±14
28.	60–100	216±19				
29.	0–30	234	Чернозем карбонатный среднесмытый различного механического состава	Восточный склон севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	71				
	30.	0–30				485±43
	31.	30–60				199±17
32.	60–100	137				
33.	0–30	355	Чернозем карбонатный малогумусный глинистый и тяжелосуглинистый	Вершина восточного склона севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014	
	0–30в	151				
	34.	0–30				600±92
35.	30–60	342±31				

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4	5	6
36.	60–100	254±4			
37.	0–30	278	Чернозем карбонатный малогумусный глинистый и тяжелосуглинистый	Яблоневый сад СЗ г. Григориополь	29.VI.2014
	0–30в	86			
38.	0–30	307±45			
39.	30–60	256±24			
40.	60–100	202±43			
41.	0–30	267	Чернозем карбонатный сильноосмытый различного механического состава	ЮЗ склон западнее г. Григориополь	29.VI.2014
	0–30в	87			
42.	0–30	264±2			
43.	30–60	242±32			
44.	60–100	168±28			
45.	0–30	359	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Пойма р. Днестр СЗ г. Григориополь	29.VI.2014
	0–30в	134			
46.	0–30	357±38			
47.	30–60	296±40			
48.	60–100	262±74			
49.	0–30	398	Аллювиальная лугово-болотная слабозасоленная различного механического состава	Пойма р. Кучурган у с. Ново-Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	120			
50.	0–30	400±85			
51.	30–60	330±4			
52.	60–100	318±16			
53.	0–30	489	Чернозем обыкновенный сильноосмытый различного механического состава	Северный склон западнее с. Ново-Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	114			
54.	0–30	622±55			
55.	30–60	477±38			
56.	60–100	393±35			
57.	0–30	320	Чернозем обыкновенный слабогумусированный суглинистый	Водораздел у с. Ново-Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	88			
58.	0–30	179±12			
59.	30–60	320±31			
60.	60–100	332±32			
61.	0–30	242	Чернозем карбонатный малогумусный суглинистый	ЮЗ склон водораздела у с. Ново-Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	83			
62.	0–30	183±17			
63.	30–60	180±20			
64.	60–100	124±12			
65.	0–30	211	Чернозем карбонатный малогумусный суглинистый	Днище балки на участке с. Ново-Андрияшевка – с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	70			
66.	0–30	321±48			
67.	30–60	188±43			
68.	60–100	140			
69.	0–30	261	Чернозем карбонатный малогумусный суглинистый	СВ склон водораздела у с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	69			
70.	0–30	247±2			
71.	30–60	218±12			
72.	60–100	173±6			

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4	5	6
73.	0–30	166	Чернозем обыкновенный слабогумусированный суглинистый	Водораздел у с. Фрунзе Слободзейского р-на	25.VII.2014
	0–30в	50			
74.	0–30	164±21			
75.	30–60	116±2			
76.	60–100	168±8			
77.	0–30	271	Чернозем карбонатный слабогумусированный суглинистый и легкосуглинистый	Терраса на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
	0–30в	81			
78.	0–30	171±21			
79.	30–60	103±17			
80.	60–100	115±10			
81.	0–30	271	Чернозем карбонатный сильноосмытый суглинистый и легкосуглинистый	Западный склон на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
	0–30в	85			
82.	0–30	201±2			
83.	30–60	169±5			
84.	60–100	127±12			
85.	0–30	174	Аллювиальная луговая слоистая различного механического состава	Пойма р. Днестр на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
	0–30в	62			
86.	0–30	116±1			
87.	30–60	106±2			
88.	60–100	83±7			
89.	0–30	315	Чернозем карбонатный слабогумусированный суглинистый и легкосуглинистый	Терраса у с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
	0–30в	95			
90.	0–30	318±37			
91.	30–60	173±15			
92.	60–100	124±1			
93.	0–30	139	Чернозем карбонатный сильноосмытый суглинистый и легкосуглинистый	СЗ склон западнее с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
	0–30в	44			
94.	0–30	84±1			
95.	30–60	83±7			
96.	60–100	84±7			
97.	0–30	389	Аллювиальная лугово- болотная слабозасоленная различного механического состава	Пойма старого русла р. Ботна СЗ с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
	0–30в	129			
98.	0–30	421			
99.	30–60	349±1			
100.	60–100	172±32			
101.	0–30	367	Аллювиальная луговая слоистая различного механического состава	Пойма р. Днестр СЗ с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
	0–30в	100			
102.	0–30	399±31			
103.	30–60	313±16			
104.	60–100	274±43			
105.	0–40	405±134	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Пойма междуречья Днестр – Турунчук Слободзейского р-на (подсолнечник)	02.VII.2013
106.	0–40	437±14	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Пойма р. Днестр СЗ с. Кицканы Слободзейского р-на (люцерна)	27.VII.2013

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4	5	6
107	0–40	472±74	Аллювиальная лугово-болотная солончаковая различного механического состава	пойма Старого русла Днестра ЮВ с. Копанка (подсолнечник)	13.VII.2013
108.	0–40	303±20	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Южнее с. Сукля, Слободзейский район, пойма (подсолнечник, люцерна)	10.VII.2013
109.	0–40	339±16	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Ю г. Тирасполь, пойма (пшеница)	03.VI.2013
110.	0–40	356±54	Аллювиальная лугово-болотная солончаковая различного механического состава	В с. Копанка, пойма Старого русла Днестра (кукуруза)	13.VII.2013
111.	0–40	312±7	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	Ю г. Тирасполь, пойма (кукуруза)	03.VI.2013
112.	0–40	324±95	Аллювиальная луговая пахотная различного механического состава	СЗ с. Карагаш, Слободзейский район, пойма (кукуруза)	30.VII.2013
113.	0–40	348±54	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Восточное пос. Новосавицкое Слободзейского р-на (пшеница)	02.VI.2013
114.	0–40	309±57	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Западнее с. Ближний хутор Слободзейского р-на (пшеница)	11.VI.2013
115.	0–40	330±37	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Восточнее с. Бутор Григориопольского р-на (кукуруза)	14.VII.2013
116.	0–40	387±1	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Восточнее с. Бутор Григориопольского р-на (подсолнечник)	14.VII.2013
117.	0–40	362±67	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Западнее с. Ближний хутор Слободзейского р-на (подсолнечник)	19.VII.2013
118.	0–40	298±26	Чернозём обыкновенный малогумусный тяжелосуглинистый	Западнее с. Ближний хутор Слободзейского р-на (кукуруза)	19.VII.2013
119.	0–40	324±19	Чернозём обыкновенный малогумусный суглинистый и легкосуглинистый	СВ г. Слободзея (подсолнечник)	21.VII.2013

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4	5	6
120.	0–40	353±1	Чернозём обыкновенный малогумусный суглинистый и легкосуглинистый	СВ г. Слободзея (кукуруза)	21.VII.2013
121.	0–40	650±377	Чернозём карбонатный	с. Хрустовая, Каменский район, вершина склона (подсолнечник)	06.VII.2013
122.	0–40	340±24	Лугово-чернозёмная	с. Севериновка, Каменский район (люцерна)	07.VII.2013

Примечание: 0–30в – содержание водорастворимых форм селена в пробе верхнего слоя почвы

Таблица А.4 – Содержание селена в образцах растений (мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Название растения	Селен	Место взятия пробы	Дата
1	2	3	4	5
1.	Подсолнечник (листья и стебли)	541	Ю о. Турунчук с. Незавертайловка, Слободзейский район	02.VII.2013
2.	Подсолнечник (соцветия)	616±19	Ю о. Турунчук с. Незавертайловка, Слободзейский район	02.VII.2013
3.	Подсолнечник (листья и стебли)	407±37	Ю с. Сукляя, Слободзейский район, пойма	10.VII.2013
4.	Подсолнечник (соцветия)	261±2	Ю с. Сукляя, Слободзейский район, пойма	10.VII.2013
5.	Подсолнечник (листья и стебли)	489±40	ЮВ с. Копанка, пойма русла старого Днестра	13.VII.2013
6.	Подсолнечник (соцветия)	449±32	ЮВ с. Копанка, пойма русла старого Днестра	13.VII.2013
7.	Подсолнечник (листья и стебли)	153±20	с. Хрустовая, Каменский район, на вершине склона	06.VII.2013
8.	Подсолнечник (соцветия)	57	с. Хрустовая, Каменский район, на вершине склона	06.VII.2013
9.	Подсолнечник (листья и стебли)	161±7	СЗ, Ближний хутор, Слободзейский район	19.VII.2013
10.	Подсолнечник (соцветия)	154±13	СЗ, Ближний хутор, Слободзейский район	19.VII.2013
11.	Подсолнечник (листья и стебли)	167±8	В с. Бутор, Григориопольского района	14.VII.2013
12.	Подсолнечник (соцветия)	83±17	В с. Бутор, Григориопольского района	14.VII.2013
13.	Подсолнечник (соцветия)	97±3	СВ г. Слободзея	21.VII.2013
14.	Подсолнечник (надземная часть)	152±1	Вершина склона ЮЮВ с. Победа Григориопольского р-на	29.VI.2014
15.	Подсолнечник (надземная часть)	214±1	Вершина склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
16.	Подсолнечник (надземная часть)	78±4	ЮЗ склон севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
17.	Подсолнечник (надземная часть)	115±6	Нижняя часть ЮЗ склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
18.	Кукуруза (надземная часть)	318±94	ЮВ с. Копанка, пойма русла старого Днестра	13.VII.2013
19.	Кукуруза (надземная часть)	134±35	с. Хрустовая, Каменский район, на вершине склона	06.VII.2013
20.	Кукуруза (надземная часть)	283	Ю г. Тирасполь, пойма	16.VII.2013
21.	Кукуруза (надземная часть)	55	В с. Бутор, Григориопольского района	14.VII.2013
22.	Кукуруза (надземная часть)	233±16	СЗ, с. Карагаш, Слободзейский район, пойма	30.VII.2013

Продолжение таблицы А.4

1	2	3	4	5
23.	Кукуруза (надземная часть)	216±20	СЗ, Ближний хутор, Слободзейский район	19.VII.2013
24.	Кукуруза (надземная часть)	189±8	СВ г. Слободзея	21.VII.2013
25.	Пшеница (листья и стебли)	172±18	В пос. Новосавицкое, Слободзейский район	02.VII.2013
26.	Пшеница (листья и стебли)	356±57	Ю г. Тирасполь, пойма	03.VII.2013
27.	Пшеница (соцветия)	147±34	З с. Ближний хутор, Слободзейский район	11.VII.2013
28.	Пшеница (надземная часть)	239±12	Вершина западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
29.	Пшеница (надземная часть)	93±10	Западный склон СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
30.	Пшеница (надземная часть)	164±12	Нижняя часть западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
31.	Пшеница (надземная часть)	97±8	Восточный склон севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
32.	Пшеница (надземная часть)	104±5	Вершина восточного склона севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
33.	Пшеница (надземная часть)	70±6	ЮЗ склон водораздела у с. Ново- Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
34.	Пшеница (надземная часть)	104±2	Днище балки на участке с. Ново- Андрияшевка – с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
35.	Пшеница (надземная часть)	95±15	Водораздел у с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
36.	Пшеница (надземная часть)	96±22	СВ склон водораздела у с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
37.	Люцерна (надземная часть)	60	с. Севериновка, Каменский район	07.VII.2013
38.	Люцерна (надземная часть)	1115±1	С с. Кицканы, Слободзейский район, пойма	27.VII.2013
39.	Пырей ползучий (надземная часть)	240±20	Вершина склона ЮЮВ с. Победа Григориопольского р-на	29.VI.2014
40.	Пырей ползучий (надземная часть)	87±3	Вершина склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
41.	Пырей ползучий (надземная часть)	82±2	ЮЗ склон севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
42.	Пырей ползучий (надземная часть)	83±2	Нижняя часть ЮЗ склона севернее с. Котовка Григориопольского р-на	29.VI.2014
43.	Пырей ползучий (надземная часть)	85±5	Вершина западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
44.	Пырей ползучий (надземная часть)	79±1	Западный склон СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
45.	Пырей ползучий (надземная часть)	62±6	Нижняя часть западного склона СВ с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014

Продолжение таблицы А.4

1	2	3	4	5
46.	Пырей ползучий (надземная часть)	92±20	Восточный склон севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
47.	Пырей ползучий (надземная часть)	100±4	Вершина восточного склона севернее с. Глинное Григориопольского р-на	29.VI.2014
48.	Пырей ползучий (надземная часть)	139±7	Яблоневый сад СЗ г. Григориополь	29.VI.2014
49.	Пырей ползучий (надземная часть)	79±7	ЮЗ склон западнее г. Григориополь	29.VI.2014
50.	Пырей ползучий (надземная часть)	118±8	Пойма р. Днестр СЗ г. Григориополь	29.VI.2014
51.	Пырей ползучий (надземная часть)	132±7	Терраса на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
52.	Пырей ползучий (надземная часть)	90	Западный склон на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
53.	Пырей ползучий (надземная часть)	62±5	Пойма р. Днестр на участке с. Карагаш – г. Слободзея	02.VII.2014
54.	Пырей ползучий (надземная часть)	65±4	Пойма р. Кучурган у с. Ново- Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
55.	Пырей ползучий (надземная часть)	138±3	Северный склон западнее с. Ново- Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
56.	Пырей ползучий (надземная часть)	115±13	Водораздел у с. Ново-Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
57.	Пырей ползучий (надземная часть)	82±10	ЮЗ склон водораздела у с. Ново- Андрияшевка Слободзейского р-на	25.VII.2014
58.	Пырей ползучий (надземная часть)	94±11	Днище балки на участке с. Ново- Андрияшевка – с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
59.	Пырей ползучий (надземная часть)	67±4	СВ склон водораздела у с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
60.	Пырей ползучий (надземная часть)	141±9	Водораздел у с. Фрунзэ Слободзейского р-на	25.VII.2014
61.	Пырей ползучий (надземная часть)	76±4	Терраса у с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
62.	Пырей ползучий (надземная часть)	105±8	СЗ склон западнее с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
63.	Пырей ползучий (надземная часть)	284±10	Пойма старого русла р. Ботна СЗ с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
64.	Пырей ползучий (надземная часть)	315±21	Пойма р. Днестр СЗ с. Кицканы Слободзейского р-на	15.VII.2014
65.	Астрагал бледноватый (<i>Astragalus pallescens</i>)	219	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016
66.	Астрагал эспарцетовый (<i>Astragalus onobrychis</i>)	221	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016
67.	Вязель разноцветный (<i>Securigera varia</i>)	294	с. Выхватенцы, Рыбницкий р-н	11.VI.2016
68.	Донник лекарственный (<i>Melilotus officinalis</i>)	210	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016

Продолжение таблицы А.4

1	2	3	4	5
69.	Зопник колючий (<i>Phlomis pungens</i>)	332	с. Выхватенцы, Рыбницкий р-н	11.VI.2016
70.	Свербига восточная (<i>Bunias orientalis</i>)	177	с. Выхватенцы, Рыбницкий р-н	11.VI.2016
71.	Сурепица обыкновенная (<i>Barbarea vulgaris</i>)	498	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016
72.	Чина клубненосная (<i>Lathyrus tuberosus</i>)	283	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016
73.	Шалфей дубравный (<i>Salvia nemorosa</i>)	250	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016
74.		301	с. Выхватенцы, Рыбницкий р-н	11.VI.2016
75.	Шалфей мутовчатый (<i>Salvia verticillata</i>)	166	с. Гиска, степные склоны	05.VII.2016
76.		182	с. Выхватенцы, Рыбницкий р-н	11.VI.2016
77.	Эспарцет песчаный (<i>Onobrychis arenaria</i>)	232	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский р-н, степные склоны	05.VI.2016

Таблица А.5 – Содержание селена в водных и прибрежных растениях (в мг/кг сухой массы)

№ п/п	Вид растения	Селен	Место взятия пробы	Дата
1.	Роголистник погруженный (<i>Ceratophyllum demersum</i>)	712	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016
2.		606	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
3.		4913	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016
4.		759	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016
5.		1699	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016
6.		580	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
7.	Кладофора (<i>Cladophora</i> sp.)	994	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016
8.		431	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
9.	Ряска трехдольная (<i>Lemna trisulca</i>)	1526	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016
10.		882	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
11.		8056	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016
12.	Тростник обыкновенный (<i>Phragmites australis</i>)	255	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016
13.		211	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
14.		2353	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016
15.		253	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016
16.		227	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016
17.		182	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
18.	Фитопланктон	502	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	28.VII.2014
19.		471		

Таблица А.6 – Содержание селена в образцах насекомых (в мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Систематическая группа, вид насекомого	Селен	Место сбора	Дата
1	2	3	4	5
	Отряд Odonata			
	Семейство Coenagrionidae			
1.	<i>Ischnura elegans</i> Van der Lind.	3755	Кучурганское вдхр., нижний участок	VI.2012
2.		6295	Кучурганское вдхр., верхний участок	03.VII.2016
3.	<i>Coenagrion pulchellum</i> Van der Lind.	3991	Кучурганское вдхр., нижний участок	VI.2012
4.	личинки стрекоз Zygoptera	1853	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	28.VII.2014
5.		2656	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
6.		1309	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016
7.		1086	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016
8.		841	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
	Семейство Libellulidae			
9.	<i>Crocothemis erythraea</i> Brull.	4060	Кучурганское вдхр., нижний участок	VI.2012
10.	личинки стрекоз Anisozygoptera	1766	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	28.VII.2014
11.		8000	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016
12.		1597	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016
13.		475	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
	Отряд Mantoptera			
	Семейство Mantidae			
14.	<i>Mantis religiosa</i> L.	759	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
15.		476	с. Севериновка, Каменский район	VII.2012
16.	<i>Ameles decolor</i> Charp.	1366	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
	Отряд Orthoptera			
	Семейство Gryllidae			
17.	<i>Modicogryllus burdigalensis</i> Latr.	988	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	12.VIII.2012
18.	<i>Melanogryllus desertus</i> Pall.	357	3 пгт. Первомайск, поле подсолнечник	19.VIII.2012
19.		290	с. Хрустовая, Каменский район, на кукурузном поле	VII.2012
20.	<i>Oecanthus pellucens</i> Scop.	828	Ю с. Незавертайловка, о. Турунчук, поле подсолнечник	02.VII.2013
21.		1418	Ю с. Суклея, поле подсолнечник	10.VII.2013

Продолжение таблицы А.6

1	2	3	4	5
22.	Семейство Acrididae <i>Calliptamus italicus</i> L.	381	СЗ с. Ближний хутор, вблизи поле подсолнечник	09.IX.2012
23.		424	с. Бутор, Григориопольский р-н, скошенное поле пшеница	14.VII.2013
24.		852	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
25.	<i>Chorthippus brunneus</i> Thunb.	570	СЗ с. Ближний хутор, вблизи поле подсолнечник	09.IX.2012
26.	<i>Chorthippus</i> sp.	563	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
27.	Семейство Tettigoniidae <i>Tettigonia viridissima</i> L.	627	с. Бутор, Григориопольский р-н, поле подсолнечник	14.VII.2013
28.		386	с. Хрустовая, Каменский район, в низине	06.VII.2013
29.	<i>Decticus verrucivorus</i> L.	527	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
30.	Отряд Heteroptera Семейство Pentatomidae <i>Graphosoma italicum</i> L.	812	Ю г. Тирасполь, склон дамбы, на зонтичном	16.VI.2013
31.		582	В пос. Новосавицкое, дорога вдоль поля, на зонтичном	16.VI.2013
32.		612	с. Севериновка, Каменский район	VII.2012
33.	<i>Dolicoris baccarum</i> L.	458	Ю с. Незавертайловка, о. Турунчук, поле подсолнечник	2.VII.2013
34.		561	ЮВ с. Копанка, поле подсолнечник	13.VII.2013
35.		850	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
36.	<i>Eurydema ventralis</i> Kolenati	3869	ЮВ с. Копанка, поле подсолнечник, на крестоцветном	13.VII.2013
37.	<i>Eurydema ornata</i> L.	539	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
38.	<i>Aelia acuminata</i> L.	529	Ю г. Тирасполь, поле пшеница	16.VI.2013
39.		457	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
40.	<i>Piezodorus lituratus</i> F.	665	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
41.	<i>Codophila varia</i> F.	1113	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
42.	Семейство Alydidae <i>Alydus calcaratus</i> L.	1618	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
43.	Семейство Lygaeidae <i>Beosus maritimus</i> Scop.	323	Ю г. Тирасполь, пойменный лес	12.VIII.2012

Продолжение таблицы А.6

1	2	3	4	5
44.	Семейство Pyrrhocoridae <i>Pyrrhocoris apterus</i> L.	2654	Ю с. Незавертайловка, о. Турунчук, поле подсолнечник	2.VII.2013
45.		1685	ЮВ с. Копанка, поле подсолнечник	13.VII.2013
46.		370	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2013
47.	Семейство Scutelleridae <i>Eurygaster integriceps</i> Puton	693	Ю г. Тирасполь, поле пшеница	16.VI.2013
48.		347	В пос. Новосавицкое, поле пшеница	16.VI.2013
49.		253	СЗ с. Ближний хутор, поле пшеница	11.VII.2013
50.	Семейство Nepidae <i>Nepa cinerea</i> L.	2415	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
51.	Семейство Naucoridae <i>Plyocoris cimicoides</i> L.	4470	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	03.VII.2016
52.		2920	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
53.		4750	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	28.VII.2014
54.		1102	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016
55.		2436	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
56.	Семейство Corixidae <i>Sigara</i> sp.	1463	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	28.VII.2014
57.		1134	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
	Отряд Coleoptera			
	Семейство Carabidae			
58.	<i>Pterostichus niger</i> Schall.	973	Ю г. Тирасполь, пойменный лес	12.VIII.2012
59.	<i>Pterostichus melanarius</i> Ill.	492	с. Севериновка, Каменский район, лес	V.2013
60.	<i>Harpalus rufipes</i> Deg.	1266	З пгт. Первомайск, поле подсолнечник	19.VIII.2012
61.		1871	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	31.VIII.2012
62.		527	с. Бутор, Григориопольский район, поле кукуруза	14.VII.2013
63.	<i>Dolichus halensis</i> Schall.	560	З пгт. Первомайск, поле подсолнечник	19.VIII.2012
64.	<i>Poecilus sericeus</i> F.-W.	786	З пгт. Первомайск, поле подсолнечник	19.VIII.2012
65.	<i>Zabrus tenebrioides</i> Gz.	897	Ю г. Тирасполь, поле пшеница	16.VI.2013

Продолжение таблицы А.6

1	2	3	4	5
66.	Семейство Dytiscidae <i>Cybister lateralimarginalis</i> Deg.	10551	с. Незавертайловка, Кучурганский лиман, нижний участок	26.VI.2013
67.		7380	с. Незавертайловка, Кучурганский лиман, нижний участок	28.VII.2014
68.	личинки Hydradephaga	3098	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	28.VII.2014
69.		3816	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
70.		1137	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016
71.	личинки Hydrophilidae	3284	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	03.VII.2016
72.		1009	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016
73.	Семейство Scarabaeidae <i>Anisoplia austriaca</i> Hbst.	1062	Ю г. Тирасполь, поле пшеница	16.VI.2013
74.		715	СЗ с. Ближний хутор, поле пшеница	11.VII.2013
75.	<i>Cetonia aurata</i> L.	360	Турунчук - Кицканы	V-VI.2013
76.		322	с. Севериновка, Каменский район	V.2012
77.	<i>Copris lunaris</i>	416	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2012
78.	Семейство Coccinellidae <i>Coccinella septempunctata</i> L.	509	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	21.VIII.2012
79.	<i>Adalia decempunctata</i> L.	688	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	21.VIII.2012
80.	Семейство Silphidae <i>Necrophorus vespilloides</i> Hbst.	477	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2012
81.	Семейство Chrysomelidae <i>Chrysolina fastuosa</i> Scop.	297	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2012
82.		771	с. Суклея, вдоль дамбы на яснотке	21.VI.2013
83.	Семейство Alleculidae <i>Otophlus proteus</i> Kirsch.	2748	с. Кицканы, склон дамбы	VI.2013
84.	Семейство Cantharididae <i>Cantharis rustica</i> Fall.	1017	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2012
85.		2387	с. Кицканы, склон дамбы	VI.2013
86.	Семейство Tenebrionidae <i>Blaps halophila</i> F.-W.	302	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013
87.	Отряд Hymenoptera Семейство Apidae <i>Bombus lucorum</i> L.	2450	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	21.VIII.2012

Продолжение таблицы А.6

1	2	3	4	5
88.	<i>Bombus terrestris</i> L.	913	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	21.VIII.2012
89.	<i>Vespula germanica</i> L.	486	с. Севериновка, Каменский район, лес	VI.2012
90.	<i>Apis mellifera</i> L.	308	с. Рашково, Каменский район	2013
91.		898	с. Хрустовая, Каменский район	2016
92.		531	г. Сороки	2016
93.		351	с. Белочи, Рыбницкий район	2013
94.		533	с. Кочиеры, Дубоссарский район	2016
95.		372	с. Колосово, Григориопольский район	2013
96.		700	с. Н.-Андрияшевка, Слободзейский район	2013
97.		1036	г. Бендеры	2013
98.		1234	г. Тирасполь	2012
99.		262	Россия, Московская обл., Воскресенский район, пос. Лопатино	2013
100.		90	Россия, Республика Башкирия	2014
101.		300	Россия, Ивановская обл., Шуйский район	2014
102.		551	Россия, Курская обл., Щигровский район	2016
103.		230	Россия, Воронежская обл.	2014
104.		432	Россия, Республика Адыгея	2015
105.		7	Монголия, Хэнтийский аймак, Биндэр сомон	2015
	Отряд Lepidoptera			
	Семейство Noctuidae			
106.	<i>Helicoverpa armigera</i> Hübner (гусеница)	595	СЗ с. Ближний хутор, поле подсолнечник	02.IX.2012
107.		1290	Ю г. Тирасполь, поле подсолнечник	28.VIII.2012
108.		507	с. Копанка, поле подсолнечник	13.VII.2013
109.		2885	о. Турунчук, Ю с Незавертайловка, поле подсолнечник	02.VII.2013
110.		533	с. Ближний хутор, Слободзейский район, поле подсолнечник	19.VII.2013
	Семейство Geometridae			
111.	гусеницы	811	с. Ново-Андрияшевка, Слободзейский р-н, разнотравье	27.VI.2013

Таблица А.7 – Содержание селена в образцах продуктов пчеловодства (в мкг/кг)

№ п/п	Продукт пчеловодства	Селен	Место расположения пасеки	Время сбора
1.	Перга	142	с. Хрустовая, Каменский район	2016
2.	Перга	312	с. Белочи, Рыбницкий район	2013
3.	Перга	220	с. Колосово, Григориопольский район	2013
4.	Перга	214	с. Н.-Андряшевка, Слободзейский район	2013
5.	Перга	240	Россия, Московская обл., пос. Лопатино	2013
6.	Перга	66	Россия, Курская обл., Щигровский район	2016
7.	Перга	89	Россия, Алтайский край	2014
8.	Пыльца	245	с. Хрустовая, Каменский район	2016
9.	Пыльца	181	с. Кочиеры, Дубоссарский район	2016
10.	Пыльца	248	г. Бендеры	2013
11.	Пыльца	126	г. Флорешты	2013
12.	Пыльца	110	г. Леова	2013
13.	Прополис	224	с. Соколовка, Каменский район	2016
14.	Прополис	139	с. Хрустовая, Каменский район	2016
15.	Прополис	119	с. Рашково, Каменский район	2013
16.	Прополис	187	г. Сороки	2016
17.	Прополис	257	с. Белочи, Рыбницкий район	2013
18.	Прополис	491	с. Кочиеры, Дубоссарский район	2016
19.	Прополис	409	с. Колосово, Григориопольский район	2016
20.	Прополис	123	с. Н.-Андряшевка, Слободзейский район	2013
21.	Прополис	113	г. Бендеры	2013
22.	Прополис	139	с. Талмазы	2013
23.	Прополис	89	г. Леова	2013
24.	Прополис	105	г. Флорешты	2013
25.	Прополис	3	Монголия, Дарханский аймак	2015
26.	Прополис	8	Монголия, Восточный аймак	2015
27.	Прополис	60	Монголия, Хэнтийский аймак	2015
28.	Прополис	209	Россия, Московская обл., пос. Лопатино	2013
29.	Прополис	106	Россия, Курская обл., Щигровский район	2016
30.	Прополис	77	Россия, Алтайский край	2014
31.	Мед полифлорный	7	с. Соколовка, Каменский район	2016
32.	Мед полифлорный	72	с. Рашково, Каменский район	2013
33.	Мед полифлорный	4	г. Сороки	2013
34.	Мед полифлорный	36	с. Белочи, Рыбницкий район	2013
35.	Мед полифлорный	6	с. Кочиеры, Дубоссарский район	2016
36.	Мед полифлорный	9	с. Колосово, Григориопольский район	2016
37.	Мед полифлорный	117	с. Н.-Андряшевка, Слободзейский район	2013
38.	Мед полифлорный	149	г. Бендеры	2013
39.	Мед полифлорный	107	с. Талмазы	2013
40.	Мед полифлорный	116	с. Леова	2013
41.	Мед полифлорный	70	с. Флорешты	2013
42.	Мед полифлорный	4	Монголия, Дарханский аймак	2015
43.	Мед полифлорный	60	Монголия, Хэнтийский аймак	2015
44.	Мед полифлорный	16	Россия, Ивановская обл., Шуйский район	2014
45.	Мед полифлорный	4	Россия, Московская обл., пос. Лопатино	2013
46.	Мед полифлорный	4	Россия, Курская обл., Щигровский район	2016

Таблица А.8 – Содержание элементов в образцах отделов тела медоносных пчел (в мкг/кг)

Химический элемент	Отделы тела		
	голова	грудь	брюшко
Al	5,84	7,09	60,54
As	0,06	0,09	0,08
B	67,04	86,05	178
Ca	769	799	3530
Cd	0,11	0,17	0,24
Co	0,05	0,09	0,31
Cr	0,09	0,11	0,22
Cu	17,39	22,62	32,54
Fe	94	144	224
Hg	0,0036	0,0036	0,0040
I	0,22	0,23	0,29
K	13044	14533	18381
Li	0,08	0,08	0,14
Mg	1019	1497	2454
Mn	25,08	50,44	134
Na	590	701	953
Ni	0,23	0,27	1,15
P	9310	11185	14223
Pb	0,64	1,46	1,41
Se	0,45	0,70	0,28
Si	25,22	33,43	33,4
Sn	0,03	0,02	0,16
Sr	1,68	1,87	5,25
V	0,02	0,02	0,15
Zn	108	106	156

Место сбора. Российская Федерация: Курская обл., Щигровский район

Таблица А.9 – Содержание элементов в образцах медоносных пчел (в мг/кг сухой массы)

Химический элемент	Места сбора													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al	18,17	13,33	23,83	21,12	85,50	61,57	54,56	26,70	190,00	104,00	294,00	184,00	39,31	79,97
As	0,18	0,10	0,11	0,08	0,14	0,16	0,15	0,10	0,16	0,09	0,23	0,15	0,06	0,29
B	71,72	169,00	36,68	38,65	37,24	49,46	22,96	22,39	108,00	15,05	38,40	59,45	61,17	9,84
Ca	2004	1984	1314	2050	1585	1591	1554	1561	4028	729	1277	2339	1351	2328
Cd	0,61	0,22	0,09	0,20	0,18	0,22	0,36	0,09	0,14	0,04	0,16	0,10	0,13	0,27
Co	0,30	0,16	0,13	0,18	0,19	0,28	0,28	0,19	1,08	0,08	0,93	0,43	0,12	0,84
Cr	0,07	0,19	0,27	0,12	0,74	0,22	0,60	0,47	1,81	0,49	3,66	0,75	0,23	0,61
Cu	37,21	44,10	33,11	32,89	31,22	28,93	29,79	24,31	29,39	16,62	12,63	22,17	29,91	125,79
Fe	360	288	189	208	370	333	296	240	567	152	808	292	169	343
Hg	0,006	0,009	0,030	0,006	0,007	0,070	0,005	0,009	0,005	0,001	0,006	0,0004	0,0004	0,0004
I	0,61	3,88	0,35	0,19	0,25	0,36	0,26	0,22	0,33	0,10	0,25	4,70	0,36	0,10
K	18820	21483	9751	13560	9527	8581	11270	12195	14152	7295	5737	9937	13138	18730
Li	0,15	0,43	0,40	0,17	0,29	0,27	0,18	0,08	0,52	0,09	0,26	0,40	0,10	0,24
Mg	1615	1620	962	1520	1031	1052	1180	1108	1451	933	846	973	1109	1528
Mn	100,00	52,10	45,21	54,48	45,65	52,35	90,78	114,00	132,00	48,59	55,58	43,97	43,44	236,00
Na	1686	1277	670	943	805	1097	1273	387	936	448	345	977	911	719
Ni	0,76	1,03	0,41	0,79	0,68	0,84	0,44	1,50	1,26	0,38	6,84	0,90	0,64	1,06
P	12712	13141	8259	11556	7629	8233	9018	7527	8428	7739	4573	6192	9792	11269
Pb	0,73	0,62	0,51	0,31	0,81	0,78	0,52	1,91	3,65	0,81	12,15	1,98	0,37	0,94
Si	81,09	103	43,78	61,45	44,25	54,51	42,33	47,55	29,32	12,91	11,66	20,76	17,90	32,18
Sn	0,03	0,06	0,08	0,07	0,96	0,30	0,03	0,41	0,04	0,05	0,03	0,02	0,04	0,06
Sr	11,0	10,33	10,37	15,98	10,94	14,59	16,66	5,19	12,86	1,77	4,82	11,20	1,92	8,60
V	0,02	0,01	0,11	0,03	0,27	0,35	0,19	0,17	0,79	0,18	0,69	0,48	0,10	0,23
Zn	204,00	153,00	95,54	139,00	105,00	108,00	168,00	101,00	192,00	72,65	82,94	144,00	140,00	150,00

Места сбора. Долина Днестра: 1 – г. Сороки, 2 – Каменский район, с. Хрустовая, 3 – Рыбницкий район, с. Белочи, 4 – Дубоссарский район, с. Кочиеры, 5 – Григориопольский район, с. Колосово, 6 – Слободзейский район, с. Ново-Андрияшевка, 7 – г. Бендеры; Российская Федерация: 8 – Московская обл., Воскресенский район, пос. Лопатино, 9 – Воронежская обл., 10 – Республика Башкортостан, 11 – Ивановская обл., Шуйский район, 12 – Республика Адыгея, 13 – Курская обл., Щигровский район; Монголия: 14 – Хэнтийский аймак, Биндэр сомон.

Таблица А.10 – Содержание элементов в образцах прополиса (в мг/кг сухой массы)

Химический элемент	Места сбора											
	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11
			осенний	летний								
Al	63,23	178,00	45,51	41,46	81,70	135,00	98,10	35,00	82,21	175,00	344,00	299,00
As	0,09	0,13	0,06	0,04	0,16	0,14	0,11	0,06	0,05	0,17	0,27	0,18
B	4,95	8,42	3,92	3,44	10,30	4,83	5,02	2,38	3,49	4,32	3,64	3,29
Ca	27552	811	846	1024	1594	802	1280	384	522	1165	935	768
Cd	0,39	0,06	0,05	0,04	0,54	0,18	0,06	0,02	0,05	0,07	0,04	0,03
Co	8,70	0,15	0,07	0,07	0,18	0,20	0,17	0,07	0,07	0,21	0,47	0,38
Cr	2,72	0,20	0,46	0,63	0,71	2,99	0,94	0,45	0,71	4,25	14,37	9,57
Cu	6,64	2,06	1,54	1,29	6,74	4,84	3,12	1,04	1,75	2,70	8,67	16,23
Fe	333	606	134	129	371	628	344	106	233	386	577	627
Hg	0,022	0,010	0,007	0,0004	0,020	0,030	0,001	0,0004	0,014	0,0004	0,020	0,0004
I	0,22	0,19	0,35	0,65	0,43	0,38	0,18	0,42	0,20	0,04	0,12	0,07
K	960	1154	990	1671	1406	849	1885	297	574	774	698	597
Li	0,37	0,24	0,06	0,06	0,25	0,19	0,16	0,04	0,13	0,29	0,36	0,36
Mg	212	186	145	173	284	166	257	47	108	234	245	256
Mn	27,99	10,10	6,07	6,24	18,70	10,75	13,12	2,97	9,61	10,16	13,79	12,60
Na	111,00	82,60	51,55	40,46	298,00	74,34	151,00	3,08	62,04	43,82	112,00	178,00
Ni	1,88	0,97	0,41	0,40	1,37	1,03	0,54	0,28	0,55	0,54	6,19	2,17
P	254	309	220	161	644	227	300	123	170	321	245	296
Pb	79,78	4,49	2,08	1,49	7,95	15,50	3,20	3,18	16,54	16,07	39,23	22,58
Si	92,19	37,30	35,15	31,00	81,80	37,75	35,86	120,00	37,58	9,24	12,23	9,57
Sn	1,53	0,23	0,29	0,14	3,11	0,21	0,12	0,20	0,17	0,12	0,15	0,22
Sr	69,48	6,56	12,43	14,97	11,00	6,94	9,20	2,66	3,08	6,80	6,00	4,61
V	0,27	0,19	0,16	0,13	0,15	0,52	0,39	0,13	0,08	0,50	0,89	1,22
Zn	33,65	29,50	32,13	28,55	56,40	52,18	28,06	8,70	22,78	52,57	41,68	60,77

Места сбора. Долина Днестра: 1 – г. Сороки, 2 – Каменский район, с. Соколовка, 3 – Рыбницкий район, с. Белочи, 4 – Григориопольский район, с. Колосово, 5 – Слободзейский район, с. Н.-Андрияшевка, 6 – г. Бендеры; Российская Федерация: 7 – Московская обл., Воскресенский район, пос. Лопатино, 8 – Курская обл., Щигровский район; Монголия: 9 – Хэнтийский аймак, Биндэр сомон, 10 – Дорнод аймак, Халхын-Гол сомон, 11 – Дархан аймак, Дархан сомон

Таблица А.11 – Содержание элементов в образцах полифлорного мёда (в мг/кг сырой массы)

Химический элемент	Место сбора									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al	0,796	2,310	1,260	1,150	0,930	0,640	1,300	0,804	0,570	0,680
As	0,0003	0,0003	0,0020	0,0012	0,0010	0,0020	0,0020	0,0003	0,0020	0,0020
B	13,04	8,55	8,91	10,57	6,65	6,92	8,76	9,87	8,35	8,53
Ca	66,55	55,25	88,70	33,24	70,22	110,00	42,39	71,80	30,11	32,59
Cd	0,0027	0,0026	0,0010	0,0650	0,0009	0,0003	0,0020	0,0021	0,0007	0,0007
Co	0,0097	0,0025	0,0040	0,0041	0,0030	0,0060	0,0200	0,0008	0,0060	0,0060
Cr	0,347	0,042	0,020	0,633	0,020	0,290	0,001	0,045	0,010	0,040
Cu	0,196	0,208	0,220	0,334	0,240	0,180	0,150	0,215	0,150	0,180
Fe	1,37	1,85	7,62	2,68	2,49	1,58	2,20	6,14	0,61	0,79
Hg	0,0036	0,0036	0,0020	0,0036	0,0020	0,0010	0,0070	0,0036	0,0004	0,0090
I	0,043	0,013	0,130	0,035	0,040	0,150	0,260	0,021	0,180	0,130
K	449	276	412	356	357	546	544	537	254	303
Li	0,009	0,013	0,020	0,118	0,010	0,030	0,020	0,019	0,050	0,050
Mg	33,92	13,13	20,74	24,73	17,71	32,46	10,91	20,95	5,99	6,82
Mn	0,179	0,105	0,250	0,226	0,190	0,280	0,220	0,488	0,060	0,080
Na	17,15	11,17	41,23	3,83	15,74	41,30	3,08	18,49	3,08	11,19
Ni	0,052	0,023	0,050	0,041	0,070	0,050	0,060	0,033	0,010	0,010
P	62,72	43,37	86,42	88,80	74,79	123,00	78,36	84,85	81,92	74,75
Pb	0,065	0,005	0,010	0,012	0,020	0,005	0,200	0,029	0,010	0,030
Si	42,06	12,02	32,92	71,94	18,92	40,93	75,09	14,44	72,22	60,29
Sn	0,004	0,053	0,020	0,018	0,010	0,009	0,270	0,026	0,003	0,006
Sr	0,178	0,074	0,340	0,192	0,220	0,550	0,340	0,130	0,160	0,210
V	0,021	0,021	0,001	0,022	0,002	0,001	0,002	0,022	0,0004	0,001
Zn	0,488	0,471	0,680	1,020	3,750	0,490	3,500	0,418	1,100	1,190

Места сбора. Долина Днестра: 1 – г. Сороки, 2 – Каменский район, с. Соколовка, 3 – Рыбницкий район, с. Белочи, 4 – Григориопольский район, с. Колосово, 5 – Слободзейский район, с. Н.-Андрияшевка, 6 – г. Бендеры; Российская Федерация: 7 – Московская обл., Воскресенский район, пос. Лопатино, 8 – Курская обл., Щигровский район; Монголия: 9 – Хэнтийский аймак, Биндэр сомон, 10 – Дархан аймак, Дархан сомон

Таблица А.12 – Содержание элементов в образцах перги (в мг/кг сухой массы)

Химический элемент	Место сбора			
	Каменский район, с. Хрустовая	Рыбницкий район, с. Белочи	Слободзейский район, с. Н.-Андрияшевка	Россия, Московская обл., пос. Лопатино
Al	15,46	37,10	17,52	17,91
As	0,015	0,040	0,020	0,030
B	28,34	26,70	19,24	9,84
Ca	744	1474	1086	769
Cd	0,07	0,06	0,06	0,11
Co	0,115	0,110	0,050	0,280
Cr	0,353	0,110	0,050	0,110
Cu	4,85	8,40	25,31	2,00
Fe	70,84	92,74	54,10	37,63
Hg	0,007	0,0004	0,020	0,004
I	0,135	0,270	0,200	0,120
K	4130	6699	4154	2487
Li	0,07	0,07	0,03	0,03
Mg	545	842	669	349
Mn	14,58	21,37	22,88	12,64
Na	73,82	79,99	76,72	26,20
Ni	0,53	0,88	1,84	0,20
P	3499	4373	4821	2001
Pb	0,316	0,210	0,090	0,340
Si	84,36	42,75	57,85	57,58
Sn	0,017	0,030	0,010	0,060
Sr	1,38	6,18	6,39	2,94
V	0,028	0,110	0,070	0,050
Zn	31,64	48,23	33,28	15,53

Таблица А.13 – Содержание селена в некоторых беспозвоночных-гидробионтах (мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Вид	Селен	Место взятия пробы	Дата	
1.	Дрейссена речная (<i>Dreissena polymorpha</i>)	3110	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016	
2.		1445	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016	
3.	Прудовик большой (<i>Lymnaea stagnalis</i>)	2646	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016	
4.		11394	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016	
5.		968	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016	
6.		758	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016	
7.		773	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016	
8.		Катушка роговая (<i>Planorbarius corneus</i>)	2605	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016
9.			5878	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	03.VII.2016
10.	1678		с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016	
11.	Бокоплав (<i>Gammarus</i> sp.)	1617	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	27.VI.2016	
12.		1175	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 1	11.VI.2016	
13.		1476	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив, точка 2	17.VII.2016	
14.		1120	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	17.VII.2016	
15.	Зоопланктон	1380	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	8.VII.2014	
16.		1587			

Таблица А.14 – Содержание селена в мышечной ткани рыб (в мкг/кг сухой массы)

№ п/п	Вид	Селен	Место сбора	Время сбора
1.	Щука (<i>Esox lucius</i>)	1407	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
2.		1672	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
3.	Окунь речной (<i>Perca fluviatilis</i>)	938	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	2016
4.		1510	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
5.		2133	с. Гояны, Дубоссарский р-н, Гоянск. зал.	2014
6.		4676	Кучурганское водохранилище	2013
7.		4705	Кучурганское водохранилище	2013
8.	Плотва обыкновенная (<i>Rutilus rutilus</i>)	656	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
9.		860	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2016
10.		532	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
11.		700	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
12.	Красноперка (<i>Scardinius erythrophthalmus</i>)	1220	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2016
13.		772	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
14.	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	1824	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
15.		1780	с. Гояны, Дубоссарский район, Гоянский залив	2014
16.	Карась (<i>Carassius auratus</i>)	1196	с. Гояны, Дубоссарский район, устьевая зона р. Ягорлык	2013
17.		3044	Кучурганское водохранилище	2013
18.	Карп (<i>Cyprinus carpio</i>)	5626	Кучурганское водохранилище	2013
19.	Толстолобик пестрый (<i>Hypophthalmichthys nobilis</i>)	3274	Кучурганское водохранилище	2013
20.		4010	Кучурганское водохранилище	2013
21.	Белый амур (<i>Stenopharyngodon idella</i>)	2842	Кучурганское водохранилище	2013
22.	Малая южная колюшка (<i>Pungitius platygaster</i>) *весь организм	3585	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	2016
23.		10167	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	2016
24.	Трехиглая колюшка (<i>Gasterosteus aculeatus</i>) *весь организм	2891	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	2016
25.	Бычок-песочник (малек) (<i>Neogobius fluviatilis</i>) *весь организм	3767	Кучурганское вдхр., литоральная зона, средний участок	2016
26.		11017	Кучурганское вдхр., литоральная зона, верхний участок	2016
27.		3294	Кучурганское вдхр., литоральная зона, нижний участок	2016
28.		1424	с. Гояны, Дубоссар. р-н, Гоянский залив	2016

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Результаты статистических расчетов

Таблица Б.1 – Характеристики распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 0–30 см

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_{\alpha}$	$\tau \pm \Delta_{\tau}$	ε
328±19	125±14	15625	727782	812017474	0,370±0,378	0,299±0,756	5,94%

Таблица Б.2 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 39 до 129	84	2	5%
2	от 130 до 219	173	7	17%
3	от 220 до 309	262	8	19%
4	от 310 до 399	352	16	38%
5	от 400 до 489	441	6	14%
6	от 490 до 580	530	0	0%
7	от 581 до 670	619	3	7%

Таблица Б.3 – Вычисление критерия χ^2

j	\bar{X}_j	ζ	n_j	\tilde{n}_j	$\frac{(n_j - \tilde{n}_j)^2}{\tilde{n}_j}$
1	84	-1,93	2	1,86	0,2762
2	173	-1,22	7	5,70	
3	262	-0,50	8	10,51	0,5999
4	352	0,21	16	11,68	1,5996
5	441	0,92	6	7,81	
6	530	1,63	0	3,15	0,6322
7	619	2,35	3	0,76	
Σ			42	41,47	3,1079

Число степеней свободы: $\nu = k_1 - 3 = 4 - 3 = 1$

Расчет критерия Романовского: $R = \frac{|\chi^2 - \nu|}{\sqrt{2\nu}} = \frac{3,1079 - 1}{\sqrt{2}} = 1,49 < 3$

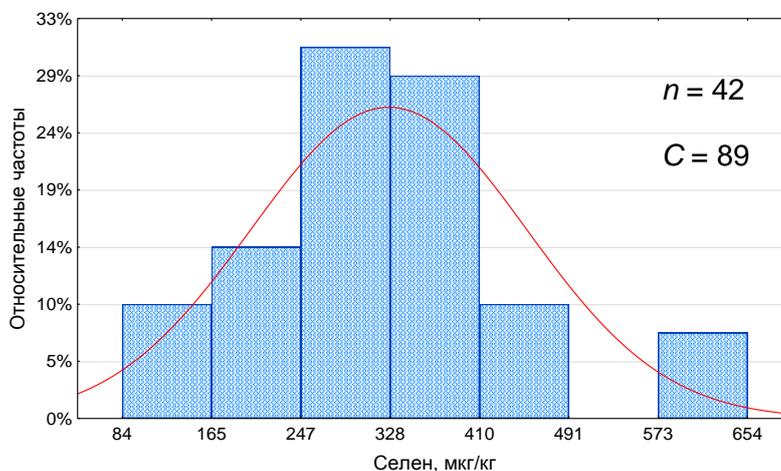


Рисунок Б.1 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 0–30 см

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения не противоречит данным опыта

Таблица Б.4 – Характеристики распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 30–60 см

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_\alpha$	$\tau \pm \Delta_\tau$	ε
230±18	93±13	8649	408949	314530515	0,508±0,480	1,197±0,961	7,92%

Таблица Б.5 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 48 до 118	83	4	15%
2	от 119 до 188	152	7	27%
3	от 189 до 258	221	6	23%
4	от 259 до 328	290	5	19%
5	от 329 до 398	360	3	12%
6	от 399 до 468	429	0	0%
7	от 469 до 538	498	1	4%

Таблица Б.6 – Вычисление критерия χ^2

j	\bar{X}_j	ζ	n_j	\tilde{n}_j	$\frac{(n_j - \tilde{n}_j)^2}{\tilde{n}_j}$
1	83	-1,58	4	2,20	1,4972
2	152	-0,84	7	5,42	0,3649
3	221	-0,10	6	7,67	0,1204
4	290	0,65	5	6,25	
5	360	1,39	3	2,93	
6	429	2,13	0	0,79	
7	498	2,88	1	0,12	
Σ			26	25,40	1,9825

$$\frac{R}{S} = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{S} = \frac{477 - 83}{93} = 4,24 \quad 3,45 < 4,24 < 4,52 \text{ при } p = 0,10$$

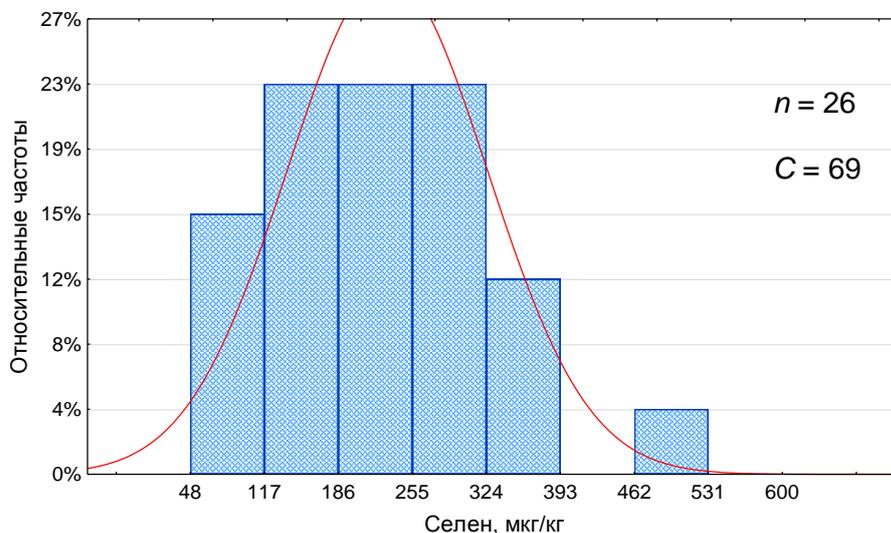


Рисунок Б.2 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 30–60 см

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения не противоречит данным опыта

Таблица Б.7 – Характеристики распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 60–100 см

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_\alpha$	$\tau \pm \Delta_\tau$	ε
183±15	79±11	6241	495448	128043702	1,008±0,480	0,299±0,961	8,48%

Таблица Б.8 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 56 до 110	83	2	8%
2	от 111 до 166	137	10	38%
3	от 167 до 221	192	8	31%
4	от 222 до 276	246	3	12%
5	от 277 до 332	301	2	8%
6	от 333 до 387	355	0	0%
7	от 388 до 443	409	1	4%

Таблица Б.9 – Вычисление критерия χ^2

j	\bar{X}_j	ζ	n_j	\tilde{n}_j	$\frac{(n_j - \tilde{n}_j)^2}{\tilde{n}_j}$
1	83	-1,26	2	3,23	0,3844
2	137	-0,57	10	6,07	0,1140
3	192	0,12	8	7,10	0,6205
4	246	0,81	3	5,16	
5	301	1,50	2	2,33	
6	355	2,19	0	0,66	
7	409	2,88	1	0,11	
Σ			26	25,40	1,1188

$$\frac{R}{S} = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{S} = \frac{393 - 83}{79} = 3,92 \quad 3,45 < 3,92 < 4,52 \text{ при } p = 0,10$$

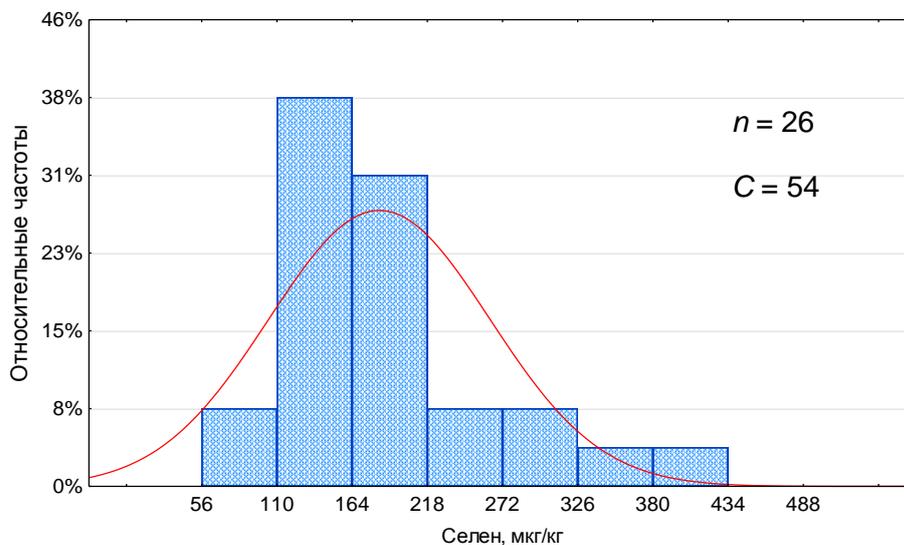


Рисунок Б.3 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения валовых концентраций селена в почвенном слое 60–100 см

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения не противоречит данным опыта

Таблица Б.10 – Характеристики распределения концентраций водорастворимых соединений селена в почвенном слое 0–30 см

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_\alpha$	$\tau \pm \Delta_\tau$	ε
89±5	25±4	625	1575	964563	0,098±0,480	-0,632±0,961	5,58%

Таблица Б.11 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 35 до 53	44	2	8%
2	от 54 до 73	63	6	23%
3	от 74 до 93	82	8	31%
4	от 94 до 113	100	5	19%
5	от 114 до 133	119	3	12%
6	от 134 до 152	138	2	8%

Таблица Б.12 – Вычисление критерия χ^2

j	\bar{X}_j	ζ	n_j	\tilde{n}_j	$\frac{(n_j - \tilde{n}_j)^2}{\tilde{n}_j}$
1	44	-1,77	2	1,60	0,5594
2	63	-1,03	6	4,54	0,0482
3	82	-0,29	8	7,40	0,5438
4	100	0,46	5	6,94	0,0016
5	119	1,20	3	3,75	1,1529
6	138	1,94	2	1,16	
Σ			26	25,40	

Число степеней свободы: $\nu = k_1 - 3 = 4 - 3 = 1$

Расчет критерия Романовского: $R = \frac{|\chi^2 - \nu|}{\sqrt{2\nu}} = \frac{1,1529 - 1}{\sqrt{2}} = 0,11 < 3$

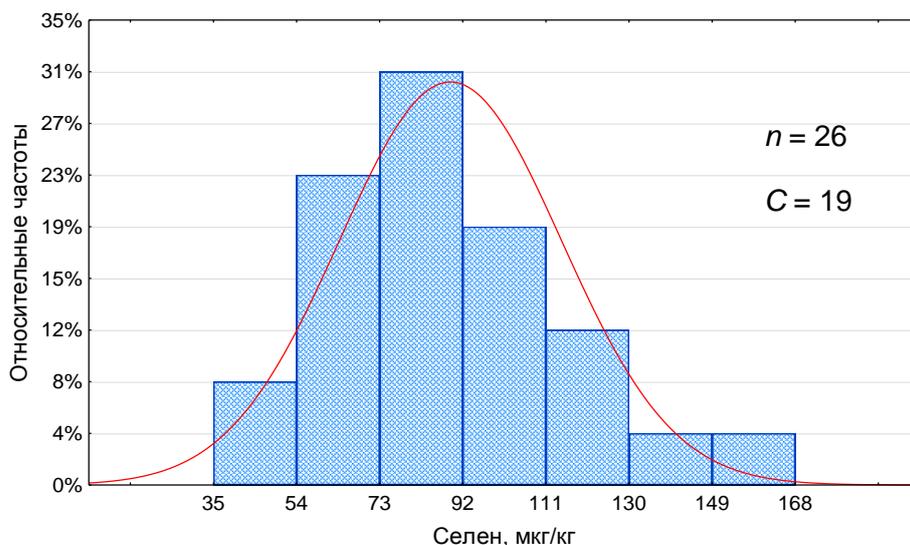


Рисунок Б.4 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения концентраций водорастворимых соединений селена в почвенном слое 0–30 см

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения не противоречит данным опыта

Таблица Б.13 – Характеристики распределения концентраций селена в растениях

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_{\alpha}$	$\tau \pm \Delta_{\tau}$	ε
155±15	107±10	11449	627370	255380892	0,315±0,333	-1,051±0,667	9,37%

Таблица Б.14 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 16 до 94	55	18	33%
2	от 95 до 172	133	22	41%
3	от 173 до 251	210	6	11%
4	от 252 до 329	288	4	7%
5	от 330 до 408	365	2	4%
6	от 409 до 486	443	1	2%
7	от 487 до 565	520	0	0%
8	от 566 до 644	598	1	2%

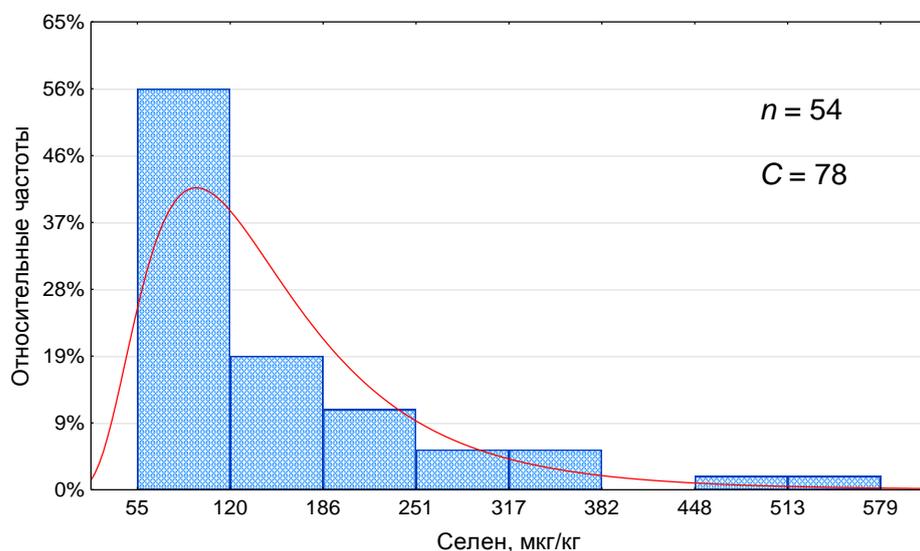


Рисунок Б.5 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения концентраций селена в растениях

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения противоречит данным опыта

Таблица Б.15 – Характеристики распределения концентраций селена в насекомых

$\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}$	$S \pm \Delta_S$	μ_2	μ_3	μ_4	$\alpha \pm \Delta_\alpha$	$\tau \pm \Delta_\tau$	ε
155±15	107±10	11449	627370	255380892	0,315±0,333	-1,051±0,667	9,37%

Таблица Б.16 – Разбивка массива данных на классы, вычисление относительных частот

j	Разряды	\bar{X}_j	n_j	Относительные частоты
1	от 0 до 946	302	29	55%
2	от 947 до 2235	1590	13	25%
3	от 2236 до 3525	2879	6	11%
4	от 3526 до 4814	4167	4	8%
5	от 4815 до 6103	5455	0	0%
6	от 6104 до 7393	6744	0	0%
7	от 7394 до 8682	8032	0	0%
8	от 8683 до 9971	9320	1	2%

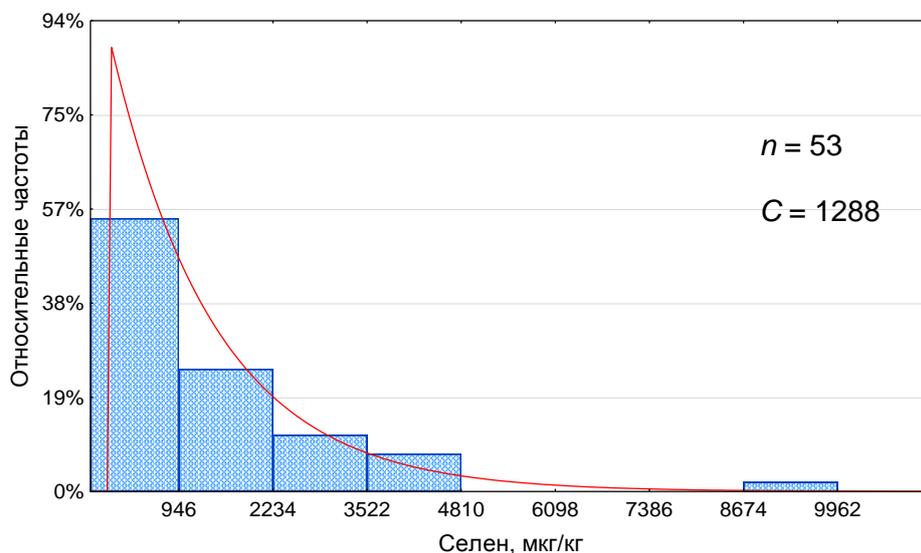


Рисунок Б.6 – Гистограмма выборочного и частота выравнивающего распределения концентраций селена в насекомых

Вывод: гипотеза о нормальности выборочного ряда распределения противоречит данным опыта

Таблица Б.17 – Корреляционная матрица (r) нормированных и центрированных значений концентраций элементов в медоносных пчелах ($n = 14$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	-0,371	1,000																								
As	-0,315	0,472	1,000																							
B	0,321	-0,036	-0,205	1,000																						
Ca	-0,098	0,227	0,281	0,462	1,000																					
Cd	0,396	-0,295	0,367	0,073	0,139	1,000																				
Co	-0,381	0,717	0,671	0,092	0,614	0,005	1,000																			
Cr	-0,282	0,893	0,429	-0,019	0,115	-0,221	0,739	1,000																		
Cu	-0,268	-0,230	0,590	-0,095	0,259	0,269	0,287	-0,231	1,000																	
Fe	-0,152	0,794	0,638	0,145	0,336	0,128	0,766	0,879	-0,083	1,000																
Hg	0,259	-0,191	-0,008	0,013	-0,151	-0,018	-0,219	-0,211	-0,120	-0,042	1,000															
I	0,097	-0,185	0,022	-0,081	0,014	0,539	0,051	-0,006	-0,184	0,145	0,290	1,000														
K	0,202	-0,497	0,094	0,556	0,446	0,519	0,039	-0,420	0,594	-0,175	-0,256	-0,020	1,000													
Li	0,048	0,341	0,198	0,589	0,630	-0,173	0,369	0,208	0,046	0,361	0,161	-0,206	0,132	1,000												
Mg	0,191	-0,427	0,127	0,482	0,567	0,590	0,112	-0,368	0,529	-0,070	-0,211	0,074	0,921	0,122	1,000											
Mn	-0,410	-0,003	0,674	-0,189	0,471	0,293	0,537	0,014	0,814	0,168	-0,230	-0,011	0,483	-0,014	0,498	1,000										
Na	0,678	-0,415	-0,022	0,441	0,310	0,783	-0,169	-0,462	0,086	-0,140	0,104	0,354	0,583	0,145	0,617	-0,020	1,000									
Ni	-0,191	0,734	0,442	-0,017	-0,090	-0,094	0,551	0,897	-0,195	0,834	-0,089	-0,016	-0,332	0,048	-0,300	-0,031	-0,434	1,000								
P	0,329	-0,719	-0,106	0,406	0,206	0,580	-0,239	-0,628	0,499	-0,401	-0,095	0,116	0,888	-0,078	0,890	0,282	0,664	-0,502	1,000							
Pb	-0,253	0,844	0,444	-0,009	0,018	-0,152	0,632	0,956	-0,265	0,880	-0,118	-0,002	-0,404	0,151	-0,352	-0,031	-0,450	0,975	-0,599	1,000						
Si	0,554	-0,645	-0,164	0,552	0,119	0,539	-0,437	-0,550	0,134	-0,206	0,230	0,116	0,688	0,132	0,681	-0,033	0,656	-0,303	0,749	-0,410	1,000					
Sn	-0,090	-0,129	-0,082	-0,164	-0,159	-0,134	-0,285	-0,110	-0,085	-0,018	0,185	0,047	-0,232	-0,055	-0,248	-0,137	-0,185	-0,116	-0,222	-0,140	0,079	1,000				
Sr	0,529	-0,188	0,124	0,099	0,449	0,417	-0,056	-0,284	0,077	0,037	0,336	0,108	0,182	0,407	0,387	0,048	0,593	-0,291	0,271	-0,273	0,468	0,046	1,000			
V	-0,328	0,905	0,450	0,039	0,474	-0,302	0,781	0,793	-0,200	0,777	0,019	-0,051	-0,439	0,496	-0,336	0,114	-0,329	0,561	-0,686	0,704	-0,569	-0,024	0,010	1,000		
Zn	0,339	-0,178	0,174	0,418	0,708	0,677	0,293	-0,201	0,290	0,065	-0,265	0,284	0,713	0,238	0,772	0,400	0,798	-0,305	0,609	-0,266	0,404	-0,341	0,486	-0,039	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$

Таблица Б.18 – Корреляционная матрица (r) нормированных и центрированных значений концентраций элементов в полифлорном меде ($n = 10$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	-0,320	1,000																								
As	0,303	-0,356	1,000																							
B	-0,561	-0,013	-0,492	1,000																						
Ca	0,437	-0,072	-0,061	-0,222	1,000																					
Cd	0,191	0,096	-0,082	0,326	-0,363	1,000																				
Co	-0,173	0,133	0,171	0,194	0,000	-0,048	1,000																			
Cr	0,317	-0,113	-0,178	0,492	-0,012	0,814	0,051	1,000																		
Cu	0,256	0,194	-0,343	0,230	-0,045	0,838	-0,283	0,671	1,000																	
Fe	-0,148	0,143	-0,103	0,071	0,441	-0,005	-0,117	-0,167	0,293	1,000																
Hg	-0,639	-0,019	0,217	0,149	-0,701	-0,038	0,232	-0,227	-0,299	-0,335	1,000															
I	0,016	-0,259	0,845	-0,317	-0,124	-0,295	0,549	-0,334	-0,652	-0,186	0,351	1,000														
K	0,062	-0,225	-0,005	0,111	0,576	-0,143	0,574	0,102	-0,142	0,358	-0,155	0,225	1,000													
Li	0,220	-0,155	0,254	0,147	-0,509	0,881	-0,208	0,669	0,593	-0,173	0,155	-0,029	-0,299	1,000												
Mg	0,354	-0,163	-0,344	0,400	0,674	0,222	0,140	0,662	0,367	0,197	-0,607	-0,381	0,551	-0,044	1,000											
Mn	0,044	-0,152	-0,287	0,120	0,528	0,059	0,055	0,106	0,237	0,691	-0,330	-0,225	0,778	-0,132	0,487	1,000										
Na	0,369	-0,129	0,163	-0,217	0,923	-0,331	-0,132	-0,030	-0,045	0,507	-0,580	-0,025	0,420	-0,365	0,559	0,396	1,000									
Ni	0,360	0,024	-0,077	-0,035	0,514	0,023	0,573	0,157	0,219	0,273	-0,415	0,012	0,588	-0,310	0,542	0,378	0,320	1,000								
P	0,674	-0,610	0,565	-0,333	0,472	0,125	0,018	0,278	0,019	0,147	-0,337	0,373	0,516	0,281	0,373	0,429	0,517	0,213	1,000							
Pb	-0,405	0,063	0,164	0,175	-0,248	-0,141	0,911	-0,183	-0,392	-0,114	0,518	0,584	0,486	-0,220	-0,169	0,054	-0,362	0,373	-0,120	1,000						
Si	-0,005	-0,347	0,638	0,141	-0,600	0,385	0,383	0,289	-0,119	-0,436	0,488	0,664	-0,086	0,622	-0,269	-0,387	-0,463	-0,187	0,256	0,419	1,000					
Sn	-0,333	0,336	0,214	-0,056	-0,222	-0,089	0,849	-0,263	-0,333	-0,024	0,428	0,594	0,413	-0,176	-0,297	0,060	-0,336	0,316	-0,114	0,916	0,336	1,000				
Sr	0,569	-0,315	0,648	-0,402	0,611	-0,145	0,391	0,102	-0,221	0,060	-0,255	0,571	0,584	-0,066	0,374	0,204	0,645	0,458	0,804	0,165	0,202	0,185	1,000			
V	-0,354	0,372	-0,864	0,690	-0,105	0,457	-0,104	0,500	0,522	0,122	-0,111	-0,753	0,038	0,156	0,397	0,324	-0,248	-0,071	-0,411	-0,132	-0,316	-0,147	-0,592	1,000		
Zn	0,164	-0,009	0,243	-0,409	-0,227	-0,088	0,475	-0,317	-0,088	-0,168	0,225	0,362	0,065	-0,149	-0,360	-0,145	-0,364	0,530	-0,076	0,576	0,202	0,568	0,114	-0,450	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$

Таблица Б.19 – Корреляционная матрица (r) нормированных и центрированных значений концентраций элементов в прополисе ($n = 11-12$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	-0,698	1,000																								
As	-0,475	0,889	1,000																							
B	0,589	-0,057	0,209	1,000																						
Ca	0,351	0,016	0,337	0,641	1,000																					
Cd	0,127	-0,221	-0,089	0,251	0,164	1,000																				
Co	-0,626	0,955	0,936	-0,037	0,166	0,001	1,000																			
Cr	-0,698	0,900	0,830	-0,292	-0,018	-0,088	0,951	1,000																		
Cu	-0,422	0,705	0,635	0,006	0,123	0,111	0,817	0,728	1,000																	
Fe	-0,463	0,799	0,778	0,315	0,129	0,116	0,753	0,580	0,629	1,000																
Hg	0,119	0,072	0,285	0,386	0,129	0,618	0,231	0,141	0,156	0,391	1,000															
I	0,660	-0,486	-0,391	0,262	0,413	0,097	-0,408	-0,420	-0,278	-0,288	0,222	1,000														
K	0,460	-0,288	-0,156	0,459	0,727	0,045	-0,212	-0,360	-0,211	-0,102	-0,093	0,841	1,000													
Li	-0,439	0,721	0,763	0,241	0,314	0,418	0,893	0,684	0,746	0,735	0,343	-0,422	-0,152	1,000												
Mg	-0,108	0,507	0,666	0,487	0,823	0,156	0,632	0,434	0,591	0,546	0,138	0,055	0,481	0,710	1,000											
Mn	0,039	0,118	0,293	0,419	0,713	0,839	0,567	0,197	0,454	0,323	0,547	-0,019	0,183	0,733	0,603	1,000										
Na	0,238	0,235	0,444	0,673	0,694	0,164	0,392	0,172	0,591	0,380	0,317	0,140	0,365	0,485	0,767	0,597	1,000									
Ni	-0,437	0,773	0,796	-0,051	0,071	0,046	0,874	0,893	0,580	0,522	0,390	-0,260	-0,219	0,656	0,423	0,358	0,271	1,000								
P	0,402	0,119	0,429	0,851	0,809	0,141	0,219	-0,014	0,316	0,313	0,277	0,126	0,368	0,411	0,724	0,487	0,878	0,092	1,000							
Pb	-0,703	0,859	0,807	-0,225	-0,080	0,037	0,868	0,923	0,630	0,595	0,387	-0,453	-0,478	0,763	0,341	0,419	0,156	0,865	0,004	1,000						
Si	0,586	-0,627	-0,440	0,164	-0,165	0,392	-0,509	-0,486	-0,261	-0,455	0,176	0,013	-0,119	-0,269	-0,414	0,192	0,028	-0,274	0,050	-0,496	1,000					
Sn	0,650	-0,243	0,087	0,719	0,634	0,915	-0,032	-0,187	0,200	-0,028	0,471	0,283	0,240	0,263	0,409	0,640	0,753	0,038	0,806	-0,129	0,507	1,000				
Sr	0,575	-0,381	-0,242	0,273	0,617	0,061	-0,277	-0,300	-0,232	-0,318	-0,053	0,848	0,784	-0,301	0,304	0,056	0,172	-0,193	0,249	-0,453	-0,138	0,283	1,000			
V	-0,745	0,879	0,752	-0,265	0,005	-0,105	0,906	0,876	0,858	0,697	-0,025	-0,430	-0,275	0,669	0,510	0,152	0,260	0,626	0,045	0,745	-0,554	-0,245	-0,309	1,000		
Zn	-0,199	0,548	0,667	0,335	0,531	0,128	0,612	0,476	0,687	0,657	0,306	0,023	0,035	0,651	0,745	0,378	0,599	0,312	0,619	0,462	-0,471	0,332	0,120	0,631	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$

Таблица Б.20 – Корреляционная матрица (R) концентраций элементов в медоносных пчелах ($n = 14$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	-0,445	1,000																								
As	-0,165	0,349	1,000																							
B	0,888	-0,427	-0,098	1,000																						
Ca	0,170	-0,214	0,281	0,308	1,000																					
Cd	0,495	-0,305	0,551	0,396	0,498	1,000																				
Co	-0,050	0,419	0,613	0,130	0,268	0,369	1,000																			
Cr	-0,294	0,803	0,156	-0,263	-0,267	-0,331	0,566	1,000																		
Cu	0,170	-0,681	0,080	0,161	0,478	0,534	-0,119	-0,501	1,000																	
Fe	-0,016	0,297	0,839	0,105	0,286	0,600	0,593	0,190	0,060	1,000																
Hg	0,188	-0,354	-0,008	0,049	-0,193	-0,022	-0,469	-0,476	0,072	0,110	1,000															
I	0,677	-0,421	0,078	0,832	-0,023	0,326	0,271	-0,215	0,142	0,142	0,266	1,000														
K	0,291	-0,753	-0,107	0,420	0,604	0,487	0,030	-0,476	0,775	-0,088	-0,188	0,110	1,000													
Li	0,259	0,050	0,329	0,326	0,281	0,128	-0,021	0,062	0,256	0,308	0,360	0,215	-0,058	1,000												
Mg	0,445	-0,725	0,003	0,441	0,599	0,710	0,041	-0,545	0,764	0,066	-0,088	0,142	0,934	-0,063	1,000											
Mn	-0,220	-0,154	0,490	-0,308	0,214	0,520	0,237	-0,294	0,187	0,440	0,044	-0,297	0,297	-0,366	0,418	1,000										
Na	0,802	-0,500	0,105	0,790	0,549	0,704	0,008	-0,490	0,451	0,137	-0,011	0,563	0,555	0,267	0,681	-0,022	1,000									
Ni	-0,192	0,110	0,418	0,007	0,407	0,160	0,516	0,140	-0,049	0,495	0,122	-0,137	0,176	0,140	0,159	0,484	-0,154	1,000								
P	0,440	-0,791	-0,138	0,392	0,357	0,589	-0,193	-0,652	0,835	-0,170	-0,039	0,229	0,819	-0,008	0,863	0,181	0,637	-0,187	1,000							
Pb	-0,600	0,702	0,534	-0,382	0,044	-0,215	0,421	0,504	-0,501	0,492	-0,108	-0,399	-0,407	0,052	-0,437	0,256	-0,448	0,594	-0,713	1,000						
Si	0,456	-0,802	-0,072	0,448	0,495	0,473	-0,386	-0,850	0,599	0,088	0,558	0,339	0,593	0,179	0,681	0,258	0,615	0,110	0,599	-0,402	1,000					
Sn	-0,190	-0,171	-0,252	-0,448	-0,080	-0,187	-0,471	-0,240	0,195	-0,085	0,622	-0,259	-0,121	0,036	-0,044	0,052	-0,325	0,022	-0,058	-0,105	0,355	1,000				
Sr	0,599	-0,236	0,228	0,357	0,538	0,569	-0,022	-0,385	0,214	0,275	0,182	0,288	0,165	0,333	0,313	0,115	0,659	-0,093	0,220	-0,316	0,516	-0,022	1,000			
V	-0,302	0,912	0,539	-0,392	-0,071	-0,124	0,488	0,693	-0,610	0,489	-0,099	-0,215	-0,736	0,223	-0,654	-0,022	-0,385	0,269	-0,802	0,707	-0,593	-0,036	0,033	1,000		
Zn	0,451	0,261	0,615	0,654	0,784	0,314	-0,272	0,582	0,247	-0,309	0,389	0,775	0,127	0,835	0,253	0,846	0,071	0,665	-0,292	0,571	-0,429	0,505	-0,357	1,000	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$

Таблица Б.21 – Корреляционная матрица (R) концентраций элементов в полифлорном меде ($n = 10$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	0,152	1,000																								
As	0,441	-0,282	1,000																							
B	-0,395	0,309	-0,413	1,000																						
Ca	0,103	0,115	-0,177	-0,018	1,000																					
Cd	-0,223	0,590	-0,690	0,827	-0,097	1,000																				
Co	0,576	0,334	0,007	0,340	0,365	0,329	1,000																			
Cr	-0,293	-0,128	-0,506	0,480	0,237	0,470	0,201	1,000																		
Cu	-0,125	0,402	-0,482	0,280	0,341	0,495	0,012	0,453	1,000																	
Fe	0,085	0,624	-0,216	0,345	0,539	0,401	0,231	0,085	0,732	1,000																
Hg	-0,351	0,097	0,021	0,305	-0,759	0,247	-0,195	-0,182	-0,405	-0,337	1,000															
I	0,497	-0,377	0,848	-0,316	-0,170	-0,613	0,241	-0,564	-0,737	-0,407	0,088	1,000														
K	0,328	0,030	0,046	0,164	0,697	-0,043	0,699	0,158	-0,073	0,345	-0,285	0,243	1,000													
Li	0,168	-0,305	0,679	-0,104	-0,470	-0,287	-0,245	-0,003	-0,175	-0,159	0,219	0,367	-0,256	1,000												
Mg	0,000	-0,018	-0,426	0,479	0,648	0,401	0,584	0,802	0,463	0,345	-0,506	-0,334	0,588	-0,299	1,000											
Mn	0,188	0,188	-0,072	0,261	0,770	0,122	0,413	0,328	0,409	0,758	-0,480	-0,152	0,770	-0,049	0,636	1,000										
Na	-0,220	-0,188	-0,125	0,012	0,888	-0,210	0,125	0,396	0,312	0,328	-0,657	-0,183	0,541	-0,324	0,650	0,620	1,000									
Ni	0,572	0,323	-0,099	0,030	0,506	0,147	0,783	-0,064	0,236	0,390	-0,388	0,135	0,640	-0,531	0,445	0,396	0,235	1,000								
P	0,407	-0,224	0,452	-0,006	0,358	-0,231	0,182	0,176	0,177	0,406	-0,487	0,255	0,406	0,567	0,333	0,697	0,316	0,061	1,000							
Pb	-0,116	-0,012	-0,046	0,371	-0,237	0,216	0,277	-0,125	-0,187	-0,036	0,602	0,229	0,328	-0,177	-0,012	-0,036	-0,204	0,349	-0,274	1,000						
Si	0,389	-0,273	0,623	0,079	-0,624	-0,116	0,249	-0,255	-0,524	-0,406	0,467	0,742	-0,018	0,591	-0,285	-0,297	-0,596	-0,012	0,188	0,438	1,000					
Sn	0,182	0,867	-0,190	0,212	0,261	0,395	0,274	-0,164	0,238	0,685	0,097	-0,286	0,297	-0,195	-0,030	0,467	-0,073	0,244	0,018	0,006	-0,297	1,000				
Sr	0,634	-0,049	0,690	-0,316	0,389	-0,494	0,524	-0,216	-0,101	0,152	-0,355	0,631	0,571	0,202	0,146	0,371	0,320	0,560	0,486	0,107	0,310	0,012	1,000			
V	-0,151	0,503	-0,796	0,644	0,202	0,862	0,320	0,597	0,593	0,546	0,039	-0,742	0,233	-0,358	0,571	0,448	0,046	0,247	-0,043	0,163	-0,356	0,503	-0,412	1,000		
Zn	0,523	-0,042	0,570	-0,491	-0,418	-0,389	0,024	-0,596	-0,152	-0,164	0,182	0,535	-0,164	0,280	-0,527	-0,358	-0,468	0,287	-0,030	0,334	0,564	-0,152	0,505	-0,485	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$

Таблица Б.22 – Корреляционная матрица (R) концентраций элементов в прополисе ($n = 11-12$)

	Se	Al	As	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Sr	V	Zn	
Se	1,000																									
Al	-0,650	1,000																								
As	-0,508	0,820	1,000																							
B	0,364	0,189	0,242	1,000																						
Ca	0,282	0,045	0,223	0,636	1,000																					
Cd	0,114	0,123	0,132	0,847	0,413	1,000																				
Co	-0,651	0,862	0,938	0,211	0,220	0,191	1,000																			
Cr	-0,811	0,636	0,683	-0,098	0,164	0,087	0,862	1,000																		
Cu	-0,462	0,685	0,820	0,315	0,273	0,264	0,917	0,755	1,000																	
Fe	-0,420	0,874	0,813	0,364	0,009	0,364	0,807	0,559	0,734	1,000																
Hg	0,074	0,194	0,244	0,582	0,046	0,570	0,324	0,187	0,469	0,395	1,000															
I	0,655	-0,400	-0,428	0,355	0,321	0,322	-0,374	-0,264	-0,100	-0,145	0,345	1,000														
K	0,580	-0,154	-0,151	0,657	0,782	0,446	-0,147	-0,287	-0,014	-0,028	0,032	0,736	1,000													
Li	-0,446	0,660	0,747	0,337	0,283	0,412	0,945	0,702	0,870	0,649	0,386	-0,237	-0,063	1,000												
Mg	-0,175	0,503	0,680	0,497	0,727	0,146	0,642	0,483	0,769	0,483	0,102	-0,036	0,434	0,663	1,000											
Mn	-0,231	0,448	0,606	0,559	0,555	0,424	0,807	0,608	0,881	0,510	0,568	0,091	0,238	0,839	0,797	1,000										
Na	-0,189	0,531	0,606	0,510	0,345	0,141	0,615	0,413	0,867	0,573	0,466	0,127	0,259	0,653	0,818	0,832	1,000									
Ni	-0,413	0,694	0,716	0,277	0,087	0,233	0,832	0,655	0,928	0,715	0,604	-0,036	-0,137	0,872	0,564	0,809	0,788	1,000								
P	-0,056	0,545	0,669	0,741	0,636	0,519	0,606	0,259	0,601	0,594	0,222	-0,136	0,378	0,646	0,811	0,643	0,657	0,462	1,000							
Pb	-0,764	0,791	0,733	-0,027	-0,155	0,000	0,844	0,782	0,745	0,664	0,395	-0,455	-0,518	0,804	0,309	0,582	0,482	0,811	0,345	1,000						
Si	0,503	-0,552	-0,403	0,231	-0,273	0,187	-0,450	-0,476	-0,203	-0,308	0,497	0,300	-0,042	-0,239	-0,336	0,035	-0,028	-0,095	-0,224	-0,309	1,000					
Sn	0,455	-0,175	0,028	0,333	-0,196	0,205	-0,124	-0,291	0,242	0,091	0,527	0,364	0,053	0,221	0,011	0,228	0,354	0,361	0,168	-0,073	0,508	1,000				
Sr	0,582	-0,300	-0,214	0,464	0,727	0,456	-0,220	-0,164	-0,073	-0,136	-0,009	0,709	0,864	-0,164	0,291	0,100	0,045	-0,200	0,191	-0,564	-0,136	0,064	1,000			
V	-0,648	0,774	0,833	0,112	0,123	0,167	0,846	0,778	0,753	0,795	0,145	-0,333	-0,077	0,694	0,539	0,539	0,487	0,632	0,445	0,565	-0,497	-0,105	-0,073	1,000		
Zn	-0,245	0,531	0,788	0,252	0,336	0,301	0,725	0,608	0,776	0,699	0,261	-0,045	0,014	0,723	0,615	0,573	0,538	0,662	0,622	0,482	-0,378	0,319	0,209	0,676	1,000	

Полужирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значимые при $p < 0,05$