

## Контроль состояния атмосферы с помощью мхов-биоиндикаторов

Н.К. Рыжакова, А.Л. Борисенко<sup>1</sup>, В.Г. Меркулов, Н.С. Рогова\*

Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>1</sup>Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 2.10.2008 г.

Описан разрабатываемый авторами метод контроля загрязнений атмосферы тяжелыми металлами и другими химическими элементами с помощью эпифитного мха *Pylaisiella polyantha*. Описаны методики отбора, подготовки и измерений проб мха нейтронно-активационным методом. Изучено содержание до 40 микроэлементов в фоновых пробах, отобранных на различных, удаленных от населенных пунктов, территориях Сибири и Алтайского края. Выданы рекомендации по выбору фоновых территорий.

*Ключевые слова:* дистанционные методы контроля, химические элементы, мох-биомонитор, фоновые пробы, концентрация микроэлементов, корреляционный анализ.

### Введение

Рост выбросов вредных веществ в атмосферу в результате процессов индустриализации и урбанизации ведет к увеличению содержания примесей на значительном расстоянии от источников загрязнения и к глобальным изменениям в составе атмосферы, что, в свою очередь, может привести ко многим нежелательным последствиям, в том числе к изменению климата. Основными загрязнителями атмосферы являются газы антропогенного происхождения, природные и техногенные органические вещества и химические элементы.

Существует множество инструментальных методов определения загрязнения атмосферы, при этом большинство методов позволяет производить локальные краткосрочные наблюдения.

Технические задачи дистанционного зондирования атмосферы эффективно решаются только с помощью *лазерных методов* наблюдения, главное преимущество которых — возможность контролировать сравнительно большие территории, например городские поселения [1]. Однако лазерные методы применимы лишь для краткосрочного дистанционного контроля объемных аэрозольных образований и газового состава атмосферы.

В то же время несомненный интерес представляет и химический состав атмосферных аэрозолей и осадков, так как некоторые химические элементы

и металлы даже в малых концентрациях представляют опасность в силу своей токсичности и химической активности, а некоторые тяжелые металлы являются катализаторами атмосферных реакций окисления.

Для определения концентрации металлов в аэрозолях и осадках осуществляются прокачку воздуха через специальные фильтры, затем производят анализ химического состава осевших на фильтре частиц с помощью атомно-абсорбционной *спектрофотометрии*, *рентгенофлуоресцентного* и *фотоколлометрического* методов. Большинство методов используется при краткосрочных (не более 2–3 сут) и локальных наблюдениях [2]. К тому же используемые методики имеют избирательный характер в отношении определяемых элементов, являются достаточно сложными, требуют дорогостоящей аппаратуры и высококвалифицированного обслуживания.

Следует отметить, что в качестве критерия оценки состояния атмосферы применяются предельно допустимые концентрации (ПДК), определение которых неоднозначно.

### Метод мхов-биоиндикаторов

В настоящее время для определения содержания химических элементов и металлов в атмосфере активно развиваются биофизические методы наблюдения, которые позволяют контролировать состояние атмосферы на больших территориях [3–11, 16] за долгосрочные периоды (за несколько последних лет). В качестве индикаторов загрязнения атмосферы чаще всего используют мхи и лишайники, которые обладают хорошими аккумуляционными свойствами

\* Надежда Кирилловна Рыжакова (nkr@interact.phtd.tpu.ru); Алексей Леонидович Борисенко; Виктор Георгиевич Меркулов; Наталья Сергеевна Рогова.

и произрастают на обширных территориях. Содержание большинства химических элементов во мхах определяют с помощью нейтронно-активационного анализа. Для определения элементов, не поддающихся нейтронной активации (например, свинец), используют атомно-абсорбционную спектрофотометрию и рентгенофлуоресцентный метод [3]. Разрабатываемые методы контроля основаны на сравнении концентраций элементов во мхах, отобранных на техногенно загрязненных территориях, с фоновыми значениями, полученными для мхов, отобранных на чистых территориях.

Метод мхов-биомониторов регулярно используется в течение последних 20 лет в Скандинавских странах для мониторинга атмосферных выпадений металлов на очень больших территориях, а в последнее время он находит широкое применение в странах Западной Европы [5, 6]. В России применение этого метода для определения атмосферных выпадений элементов ранее имело место в северно-западных регионах: Ленинградская область, Кольский полуостров, Карелия [9]. В настоящее время метод мхов-биомониторов успешно используется в изучении атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов в промышленных районах Урала и некоторых областях европейской части РФ: Челябинская, Свердловская, Тульская области [3, 7, 8, 11].

В Томском политехническом университете совместно с Томским государственным университетом разрабатывается метод контроля состояния атмосферы на обширных территориях, основанный на использовании эпифитного мха *Pylaisiella polyantha* и нейтронно-активационного анализа [12–15]. В отличие от используемых в работах [3–6, 8, 9] наземных мхов, эпифитные мхи произрастают на коре деревьев, поэтому на них не сказывается воздействие загрязнения, аккумулированного в почве [16, 17]. Данный вид мха имеет широкое распространение, высокую встречаемость, продолжительный жизненный цикл (10–15 лет) и характеризуется значительными аккумуляционными способностями.

В наших исследованиях для определения содержания элементов во мхах используется нейтронно-активационный анализ на тепловых нейтронах, который проводится на базе реактора ИРТ-Т при Томском политехническом университете. Облучение тепловыми нейтронами является ведущим методом активационного анализа. Он применим для анализа подавляющего числа элементов периодической системы и в большинстве случаев отличается высокой чувствительностью.

### **Методики отбора, подготовки и измерений проб мха**

Качество результатов при использовании биомониторинга объектов окружающей среды с использованием нейтронно-активационного метода выявления химических элементов в большой мере определяется соблюдением методики пробоотбора и пробоподготовки. Например, в работах [3, 11] для ана-

лиза оставляли только зеленую часть мха, образцы не промывали и не измельчали. Как показали наши исследования, такая методика пробоподготовки может привести к ухудшению точности определения микроэлементов из-за неоднородности образцов и попадания в них в виде пыли аэрозольных минеральных частиц.

При проведении наших исследований образцы мха отбирали с коры тополей на высоте примерно 1,5–2 м от земли, что соответствует слою воздуха, которым дышит взрослый человек. После отбора образцы предварительно очищали от земли и различных инородных примесей, затем производили промывку дистиллированной водой. Далее пробы высушивали до постоянного веса, затем подвергали процессу гомогенизации. Необходимость гомогенизации обусловлена тем, что разным частям мха соответствуют разный возраст и, соответственно, разное содержание микроэлементов. Все полученные пробы разбивали на партии и облучали в вертикальном экспериментальном канале 6 реактора ИРТ-Т потоком тепловых нейтронов плотностью  $5 \cdot 10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) в течение 16–20 ч. С помощью полупроводникового гамма-спектрометра измеряли удельные активности каждой анализируемой пробы, сравнивая интенсивности аналитических гамма-линий определяемых элементов с интенсивностью гамма-линий стандартных образцов. В качестве стандартных образцов использовали пыль летучую FFA, злаковую травосмесь СБМТ-02 или зерна пшеницы СБМП-02.

### **Результаты измерения концентраций химических элементов в фоновых образцах и их анализ**

Метод контроля загрязнения атмосферы с помощью мхов-индикаторов является сравнительным, поэтому встает вопрос о корректном определении фоновых концентраций. В частности, не изучен вопрос влияния территории отбора фоновых образцов на содержание в них микроэлементов. Такие исследования нами проведены в 2005–2007 гг. на разных территориях Томской области, Алтайского края и юге Тюменской области. С этой целью подготовлено, облучено и проанализировано более сотни фоновых проб. В пробах определено содержание более 30 химических элементов: Sm, Ce, Ca, Lu, U, Tb, Th, Cr, Yb, Ba, Sr, Nd, Br, As, Zr, Cs, Rb, Fe, Zn, Sc, Ta, Co, Na, Eu, La, Sb, Mn, K, Ni, Se, Cd, Hf, Hg.

Для оценки влияния территории отбора на содержание химических элементов в пробах в качестве критериев использованы средние значения концентраций химических элементов в фоновых пробах, отобранных на разных территориях, а также соответствие распределения концентраций элементов в пробах нормальному закону. Для большинства элементов максимальное среднее значение концентрации отличается от минимального среднего в 5–6 раз.

Наиболее значительный разброс наблюдается для Ва (отличие максимального от минимального равно 12). Ва содержится в растительности и попадает в атмосферу в результате лесных пожаров.

Проверка гипотезы о нормальном распределении концентраций для фоновых проб проведена с помощью критерия соответствия  $\chi^2$  для выборок больше 20, а для выборок меньше 20 использованы показатели асимметрии и эксцесс. Статистический анализ для фоновых проб, отобранных на всех территориях, показал, что распределение концентраций не подчиняется нормальному закону. Однако для концентраций в пробах, отобранных на одной территории, гипотеза о нормальном распределении подтверждается, что свидетельствует о влиянии только случайных, независимых друг от друга факторов на концентрацию химических элементов во мхах. Таким образом, выявлено некоторое влияние территории отбора фоновых проб на величину концентрации элементов во мхах, что объясняется розой ветров, а также, возможно, составом почв и разными климатическими условиями.

### Выявление источников загрязнения с помощью корреляционного анализа

О происхождении элементов в атмосфере можно судить на основе корреляционного анализа концентраций. Так, например, к выбросу таких элементов, как Fe и Ca, приводит черная металлургия, Na и Ca — заводы по производству кирпича, U и Th образуются в результате сжигания угля [17]. Очевидно, на чистых территориях концентрации этих элементов, обладающих разными химическими свойствами, коррелировать не должны. Корреляционный анализ фоновых концентраций элементов для проб мха, отобранных на разных территориях, проведен с помощью коэффициента Пирсона. В таблице приведены коэффициенты корреляции для вышеназванных пар элементов.

**Коэффициенты корреляции для Fe–Ca, Na–Ca, U–Th**

Территория отбора пробы	Коэффициенты корреляции		
	Fe–Ca	Na–Ca	U–Th
Алтайский край	–0,266	–0,255	–0,429
Каргасокский район	0,090	0,355	0,421
пос. Киреевск	0,773	0,795	0,692
Александровский район	0,285	0,183	0,246
Юг Тюменской области			
около пос. Вах	–0,129	–	0,014
г. Киселевск			
Кемеровской области	0,908	0,823	0,800

Видно, что исследованные пары элементов не коррелируют во всех фоновых пробах, кроме проб, отобранных на территории пос. Киреевск.

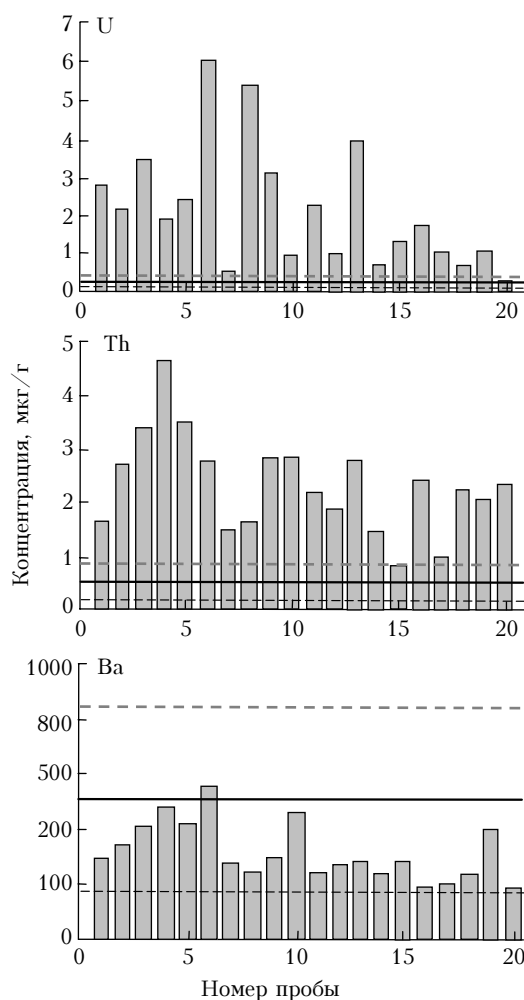
Обнаруженную для пос. Киреевск корреляцию можно объяснить близостью данной территории к г. Томску (менее 50 км).

В образцах, отобранных в г. Киселевске Кемеровской области, наблюдается ярко выраженная корреляция исследованных пар элементов.

### Сравнение концентраций микроэлементов в фоновых образцах и образцах, отобранных на техногенно загрязненных территориях

Сравнение концентраций химических элементов во мхах, отобранных на техногенно загрязненных территориях, с усредненными по всем территориям отбора фоновыми концентрациями показывает, что фоновые концентрации примерно на порядок ниже концентраций, характерных для загрязненных территорий. Поэтому средние значения концентраций химических элементов в фоновых пробах можно использовать для оценки степени загрязнения атмосферного воздуха.

В качестве примера на рисунке приведено сравнение концентраций U, Th и Ва в пробах мха, отобранных на территории юго-восточной части г. Томка,



Сравнение концентраций U, Th, Ва в пробах мха, отобранных на территории юго-восточной части г. Томска, с усредненной по всем территориям фоновой концентрацией: столбики — концентрация в пробах, отобранных на исследуемой территории; — — среднее значение фоновой концентрации; - - - — среднеквадратическое отклонение от среднего значения фоновой концентрации

с усредненным фоновым значением. Показательной в этом смысле является гистограмма для Ва, редко встречающегося в промышленных технологиях.

Видно что, концентрации в пробах мха, отобранных на техногенно загрязненной территории, даже ниже средних фоновых значений, что можно объяснить отсутствием влияния лесных пожаров на городской территории.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что усредненные по всем территориям отбора концентрации можно использовать для оценки техногенного загрязнения населенных территорий. Происхождение химических элементов в атмосфере можно определить с помощью корреляционного анализа.

Кроме того, основываясь на результатах, полученных для фоновых проб, можно сформулировать рекомендации по выбору фоновых территорий: расстояние до крупных населенных пунктов должно быть не менее 50 км, что соответствует нормам РД 52.04.186-89 (Руководство по контролю загрязнения атмосферы; разработан и внесен Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии и Министерством здравоохранения СССР); при выборе территории желательно учитывать розу ветров. Например, для Томска преобладает юго-западное направление ветров, поэтому фоновые пробы лучше отбирать на северо-западе или юго-востоке от города.

1. Региональный мониторинг атмосферы. Ч. 1. Научно-методические основы. Ч. 2. Новые приборы и методики измерений: Монография / Под ред. В.Е. Зуева, М.В. Кабанова. Томск: Спектр, 1997. 211 с.
2. Росляков П. В. Система непрерывного мониторинга и контроля вредных выбросов ТЭЦ в атмосферу. М.: Изд-во МЭИ, 2000. 158 с.
3. Ермакова Е.В., Фронцасьева М.В., Стейннес Э. Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской области с помощью методов мхов-биоиндикаторов. Р14-2002. Дубна, 2002. С. 15.
4. Смирнова Л.И., Фронцасьева М.В., Стайнес Э., Ляпунов С.М., Черчинцев В.Д., Романов С.А., Самосадный В.Т. Пространственное распределение тяжелых металлов и радионуклидов на Южном Урале. Р14-2003. Дубна. С. 134.
5. Steinnnes E., Rambaek J.P., Hanssen J.E. Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor // *Chemosphere*. 1992. V. 25. P. 735–752.
6. Berg T., Steinnnes E. Use of moss (*Hylocomium Splendens* and *Pleurozium Schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute values // *Environ. Pollut.* 1997. V. 98. N 1. P. 61–71.
7. Дмитриков А.В., Сычев А.И. Экологическое состояние окружающей среды Тульской области и ее изменения под воздействием антропогенной нагрузки // *Изв. ТулГУ*. 1998. Вып. 4. С. 248–256.
8. Frontasyeva M.F., Steinnnes E., Lyapunov S.M., Cherehchintsev V.D., Smirnov L.I. Biomonitoring of heavy metal deposition in the South Ural region: some preliminary results obtained by nuclear and related techniques // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. V. 245. N 2. P. 415–420.
9. Cherehchintsev V.D., Koshkina V.S. On the problems of regional ecotoxicology // *Proc. of NATO ARW monitoring of natural and man-made radionuclides and heavy metal waste in environment. E14-2000*. P. 225. Dubna.
10. Тютюнник Ю.Г., Толосана-Дельгадо Р., Павловски-Глан В., Блюм О.Б. Тяжелые металлы – индикаторы причин атмосферного загрязнения в Украинских Карпатах (геостатистический анализ) // *Геоэкол. Инж. геоэкол. Гидрогеол. Геокриол.* 2006. № 5. С. 433–439.
11. Смирнова Л.И., Фронцасьева М.В. и др. Многомерный статистический анализ концентраций тяжелых металлов и радионуклидов во мхах и почве Южного Урала // *Атомная энергия*. 2004. Т. 97. Вып. 1. С. 68–73.
12. Рыжакова Н.К., Борисенко А.Л. Оценка техногенного загрязнения территории ЗАТО «Северск» // *Матер. III Междунар. научно-практ. конф. «Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения»*. 20–21 апреля 2005 г. Приложение к журналу «Бюллетень Сибирской медицины». 2005. № 2. С. 168–170.
13. Меркулов В.Г., Рыжакова Н.К., Борисенко А.Л., Кабанов Д.В. Результаты исследования техногенного воздействия на атмосферу северной части г. Томска с помощью мхов-биоиндикаторов // *Матер. Шестого Сибирского совещания по климатоэкологическому мониторингу*. 14–16 сентября 2005. Томск. С. 331–333.
14. Меркулов В.Г., Рыжакова Н.К., Борисенко А.Л. Использование нейтронно-активационного анализа для контроля состояния атмосферы: Тезисы докл. // *IX Российская научн. конф. «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях»*. Обнинск, 24–26 октября 2006. С. 453–455.
15. Борисенко А.Л., Рыжакова Н.К., Меркулов В.Г. Изучение техногенного загрязнения территории 30-километровой зоны СХК с применением нейтронно-активационного анализа // *Матер. IV Междунар. научно-практ. конф. «Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения (МЕЕИР-IV)»*. Томск, 11–12 апреля 2007 г. С. 146–148.
16. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К. Исаева. СПб.: Эколого-аналит. информ. центр «Союз», 1998. 896 с.
17. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: Уч. пособие. Московск. гос. ун-т инженер. экол. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003.

### *N.K. Ryzhakova, A.L. Borisenko, V.G. Merkulov, N.S. Rogova. Atmosphere state monitoring using moss bioindicators.*

The working out control method of atmosphere pollution with heavy metals and other chemical elements by means of *Pylaisiella polyantha* moss is described in the article. Procedure, preparation, and measurements of moss samples by means of neutron-activation method are described. The content of up to 40 microelements in the background samples is studied for different out-settlements of Siberia and Altai. The background territory selection advises are given out.