

14-2006-15

На правах рукописи

**ЕРМАКОВА**  
Елена Владимировна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА  
АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ПРОМЫШЛЕННЫХ РАЙОНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ  
НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА МХОВ**

Специальность: 03.00.16 — экология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тула 2006

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка  
Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Анатолий Николаевич Никитин  
Научный консультант: кандидат физико-математических наук  
Марина Владимировна Фронтасьева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Анатолий Анатольевич Кузнецов  
кандидат геолого-минералогических наук  
Сергей Михайлович Ляпунов

Ведущая организация: Международный университет природы,  
общества и человека «Дубна»

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г. в \_\_\_\_\_  
на заседании диссертационного совета Д 212.271.11 при Тульском  
государственном университете по адресу: 300600, г. Тула, пр. Ленина, 92,  
ауд. 216

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тульского  
государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.т.н., проф.



Л.Э. Шейнкман

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Развитие человеческого общества вместе с увеличивающимся ростом его потребностей неизбежно связано с интенсивным антропогенным воздействием на все природные среды. Важным аспектом в решении задач охраны окружающей среды, сохранения здоровья человека и устойчивого развития\* является контроль качества атмосферного воздуха.

Среди многочисленных веществ, поступающих в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека, особое внимание уделяется тяжелым металлам как особо опасным токсикантам. Участие их в необратимых геохимических и биохимических процессах приводит к нарушению экологического баланса и, как следствие, вызывает серьезные заболевания у человека.

Уровни загрязнения атмосферы тяжелыми металлами заметно возросли в последние десятилетия. Так как тяжелые металлы способны переноситься вместе с воздушными массами на большие расстояния от источника и, осажаясь, накапливаться в окружающей среде, то негативные последствия от них могут проявляться не сразу, а с течением времени. Поэтому необходим регулярный контроль над состоянием атмосферного воздуха на предмет содержания тяжелых металлов и других токсичных элементов для оценки существующего загрязнения, как на текущий момент времени, так и с перспективой прогнозирования ситуации в будущем. Для этой цели наиболее подходит система мониторинга, основанная на использовании биологических объектов в качестве индикаторов состояния воздушной среды.

В большинстве европейских стран потребность в изучении последствий воздействия тяжелых металлов на окружающую среду и здоровье населения привела к созданию национальных и международных программ по биомониторингу воздушных загрязнений на основе сбора и элементного анализа мхов. Под эгидой специально созданной Комиссии ООН по трансграничному переносу воздушных загрязнений в Европе (UNECE ICP Vegetation) каждые 5 лет (1985, 1990, 1995, 2000) издается Атлас атмосферных выпадений тяжелых металлов. Известные данные по атмосферным выпадениям тяжелых металлов и других токсичных элементов в России фрагментарны и ранее ограничивались исключительно Северо-Западными приграничными регионами (Кольский п-ов, Карелия, Ленинградская и Псковская области), которые представляли интерес для западных экологов. Ряд приоритетных загрязнителей включал 10 элементов: As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, V.

Работа по оценке уровня воздушных загрязнений посредством мониторинга атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов с помощью наземных мхов в Центральной части Европейской территории России является актуальной, поскольку данный регион отличается повышенной антропогенной нагрузкой на окружающую природную среду от развитого промышленного и аграрного сектора. На выбранных территориях (Тульская,

---

\* Устойчивое развитие – концепция развития человечества, принцип которой – "удовлетворение потребностей настоящего без создания угрозы удовлетворению потребностей будущих поколений".

Тверская, Ярославская области) на протяжении десятилетий происходит интенсивное загрязнение окружающей среды в результате деятельности предприятий различных хозяйственных комплексов. Регион характеризуется высокой плотностью населения на урбанизированных территориях. Более того, вплоть до последнего времени не было детального исследования воздушных загрязнений на территориях этих областей с определением расширенного набора элементов-загрязнителей. В то же время систематизированные данные о характере загрязнений и их источниках дадут возможность прогнозировать уровни концентраций тяжелых металлов и других элементов и разрабатывать планы эффективных мероприятий, направленных на их уменьшение.

**Цель работы:** установление новых и уточнение существующих факторов, определяющих закономерности пространственного распределения атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов и оценка их вклада в интегральное загрязнение территории на примере исследования промышленного региона центральной России (Тульская, Тверская, Ярославская области).

**Идея работы** заключается в том, что использование наземных мхов в качестве индикаторов состояния воздушной среды основано на прямом соотношении между содержанием элементов-загрязнителей в воздухе и мхе и отражает общую картину атмосферного загрязнения на исследуемых территориях.

#### **Основные защищаемые положения**

1. Представлена количественная характеристика 36 элементов в образцах мхов-биомониторов, собранных на территории Тульской, Тверской и Ярославской областей.
2. Линейный характер уравнений регрессии для межвидовой калибровки мхов указывает на соизмеримые аккумулятивные способности мха *Pleurozium schreberi* и мхов рода *Brachythecium*, произрастающих в лесостепной зоне Тульской области. Это позволяет использовать их в качестве биомониторов наряду с видом *Pleurozium schreberi*.
3. Высокие уровни концентраций ряда элементов во мхах из Тульской области, по сравнению с Тверской и Ярославской областями, обусловлены высоким содержанием этих элементов в слагающих данную местность горных породах, а также их значительным антропогенным поступлением в результате выбросов от промышленных предприятий области.
4. Установлены 8 независимых факторов в Тульской области и 7 независимых факторов в Тверской и Ярославской областях, которые характеризуют основные источники происхождения элементов в составе мха.
5. Произведена оценка вклада каждого фактора (источника), выявленного в данной области в содержание каждого элемента во мхах.
6. Получена целостная картина относительных ареалов воздушных загрязнений на исследуемой территории по данным о содержании элементов во мхах.

#### **Новизна научных и практических результатов**

- Впервые на территории Центральной России (Тульская, Тверская и Ярославская области) при комбинации методов элементного анализа

(нейтронный активационный анализ (НАА) и атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)) определен широкий спектр элементов, включая тяжелые металлы, галогены, редкоземельные элементы, а также U и Th во мхах-биомониторах.

- Выявлены мхи рода *Brachythecium*, которые могут с успехом использоваться в качестве биомониторов в лесостепных ландшафтах на Европейской территории России.
- Обнаружены источники атмосферных выпадений элементов и определен относительный вклад каждого фактора (источника) в суммарное содержание каждого элемента во мхах.
- Произведено картирование обследованных территорий. Получены карты пространственного распределения элементов во мхах, где наглядно продемонстрированы различные уровни загрязнения на исследуемых территориях.

**Достоверность научных положений, выводов, рекомендаций** подтверждается корректной постановкой задач и обоснованным выбором методов исследования, регулярным контролем качества аналитических процедур, сходимостью результатов, полученных альтернативными методами. Представленные в данной работе результаты анализировались и сопоставлялись с известными экспериментальными данными других исследователей.

**Практическое значение работы** заключается в том, что разработана и предложена сеть мониторинга атмосферных выпадений элементов в регионах Центральной России с высокоразвитым промышленным и аграрным сектором. Проведено картирование исследованных территорий с целью визуализации данных по атмосферным выпадениям тяжелых металлов и других элементов. Результаты проведенной работы позволяют сделать объективную научно обоснованную оценку экологической ситуации в областях Центральной России и могут служить основой для научного прогнозирования возможного риска для здоровья населения, проживающего на загрязненных территориях, а также для разработки конкретных мероприятий по охране окружающей среды на местном и региональном уровне.

**Реализация работы.** Результаты исследований по Тульской, Тверской и Ярославской областям включены в атлас "Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе 2000/2001", издаваемый Европейской экономической комиссией ООН.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах НЭОФЯ ЛНФ в ОИЯИ и на семинаре физического факультета в ТГПУ им Л.Н. Толстого; на ежегодных конференциях молодых ученых и специалистов ОИЯИ (г. Дубна, 1999-2003 гг.); на российских и международных конференциях:

- V International Symposium and Exhibition on Environment Contamination in Central and Eastern Europe, 12-14 September 2000, Prague, Czech Republic
- ADVANCED RESEARCH WORKSHOP Monitoring of Natural and Man- Made Radionuclides and Heavy Metal Waste in Environment, Dubna, 3-6 October, 2000

- IX International Seminar on Interaction of Neutron with Nuclei (ISINN), Dubna, May 23-26, 2001
- IV Общенациональный экологический форум, Дубна, 13-14 декабря, 2001
- Научная сессия «МИФИ-2002», Москва, 21-25 января, 2002
- 7<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences (NAMLS), Antalya, Turkey 16-21 June 2002
- Long Term Air Pollution Effect on Forest Ecosystems, 20<sup>th</sup> IUFRO International Meeting for Specialists in Air Pollution Effects on Forest Ecosystems, Zvolen (Slovakia), August 30 – September 1, 2002
- Selected Problems of Modern Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, June 8-11, 2003
- 3<sup>rd</sup> International Workshop on Biomonitoring of Air Pollution (BioMAP), Bled, Slovenia, September 21-25, 2003
- 11<sup>th</sup> International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA), Guildford, UK, 20th-25th June 2004
- 5-я конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" Дубна, 20 - 23 октября 2004 года

**Публикации.** Основные результаты исследования опубликованы в 8 работах, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения. Работа изложена на 198 страницах и включает в себя 20 таблиц, 27 рисунков и 3 приложения. Список литературы содержит 225 работ, из них 135 на английском языке.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проблема загрязнения атмосферы тяжелыми металлами от природных и антропогенных источников, распространение и воздействие тяжелых металлов на окружающую среду и здоровье человека явились предметом исследований многих отечественных и зарубежных ученых. Основные теоретические и прикладные аспекты оценки уровней тяжелых металлов в атмосферном воздухе нашли отражение в работах Ю.А. Израэля, М.Е. Берлянда, И.Н. Лозановской, В.В. Добровольского, J.O. Nriagu, J.M. Расуна и др. Наряду с традиционными методами изучения элементного состава атмосферных выпадений (аспирационные, седиментационные), большое внимание уделяется биомониторингу. Критерии использования биологических объектов (некоторых видов мхов) в качестве индикаторов загрязнения воздушной среды сформулированы у В. Markert, H.Th. Wolterbeek, E. Steinnes, A. Rühling, G. Tyler, D.H. Brown, T.A. Парибок. Возможности разных аналитических методов применительно к анализу биологических образцов оценивались в работах E. Steinnes, М.В. Фронтасевой, P. Bode, J. Kučera и др. Наибольшее распространение биомониторинг как метод оценки атмосферных выпадений тяжелых металлов приобрел в странах Западной и Восточной Европы. Об этом свидетельствует ряд международных и национальных проектов, направленных на изучение пространственных и временных изменений уровней выпадений тяжелых металлов.

Цель и идея работы, а также современное состояние изучаемой проблемы обусловили необходимость постановки и решения следующих задач:

- разработать сеть биомониторинга атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской, Тверской и Ярославской областей;
- обосновать возможность использования видов мха, растущих в данных природных условиях, в качестве биомониторов на основе межвидового сравнения их аккумулятивных способностей;
- провести многоэлементный анализ образцов мха, собранных на исследуемых территориях, методами НАА и ААС;
- определить локальные фоновые значения концентраций элементов для каждой территории;
- выполнить картирование исследуемых территорий с целью обнаружения локальных источников загрязнения элементами и оценки масштабов их воздействия на прилегающую территорию;
- применить к данным элементного анализа методы графической интерпретации для разделения антропогенных и природных компонент в элементном составе мхов;
- с помощью многомерных статистических методов выявить основные факторы (источники) элементов в составе мхов и рассчитать вклад (в процентах) каждого фактора в общее содержание элемента во мхах.

Выбор областей Центральной России (Тульская, Тверская, Ярославская) для проведения биомониторинга атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на их территориях обусловлен несколькими причинами:

- расположение трех областей в принципиально различных ландшафтно-географических зонах – подтаёжная зона хвойных с переходом в зону смешанных лесов (Тверская и Ярославская области), зона широколиственных лесов с переходом в лесостепную зону (Тульская область);
- Наличие на территориях областей озер, водохранилищ и водоразделов. Тверской регион является естественным источником питьевой воды для населения большей части Европейской территории России и основой водоснабжения Москвы;
- сосредоточенность огромного промышленного потенциала в данном регионе (Тульская и Ярославская области) и природно-сырьевых ресурсов;
- многолетняя открытая карьерная разработка полезных ископаемых;
- отсутствие систематизированных данных о загрязнении воздушной среды областей;
- высокая плотность населения, проживающего в указанном регионе;
- сложная экологическая демографическая и эпидемиологическая ситуация (особенно в Тульской области).

Сбор образцов мха выполнялся в соответствии с методикой, разработанной и принятой для проведения исследований по изучению воздушных загрязнений в Европе.





Первый канал облучения (Ch1) реактора ИБР-2 имеет кадмиевый экран, который поглощает тепловые нейтроны, обеспечивая оптимальные условия для проведения эпителивого нейтронного активационного анализа, при котором чувствительность и избирательность метода для ряда элементов (As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, Sm, Tb, Ta, W, Th, U) существенно возрастает. Преимуществом НАА на реакторе ИБР-2 является возможность определения элементов, образующих при активации нейтронами короткоживущие изотопы, благодаря быстрому сообщению между позициями облучения и измерения посредством пневмотранспортной системы. Сравнительно низкая температура в каналах облучения позволяет проводить определение галогенов (Cl, Br, I).

Как правило, образцы мха имеют сложный элементный состав. При активации возникают десятки изотопов, и энергии излучаемых  $\gamma$ -квантов могут взаимно перекрываться, затрудняя анализ. Во избежание этого проводят два цикла с разными временами облучения, выдержки и измерения для определения короткоживущих ( $^{52}\text{V}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{49}\text{Ca}$ ) и долгоживущих изотопов ( $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{99}\text{Tc}(\text{Mo})$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{239}\text{Np}(\text{U})$  и  $^{187}\text{W}$ ,  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{58}\text{Co}(\text{Ni})$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{233}\text{Pa}(\text{Th})$ ,  $^{169}\text{Yb}$  и  $^{65}\text{Zn}$ ).

Измерение наведенной  $\gamma$ -активности проводилось с помощью HPGe-детектора с разрешением 1,9 кэВ для  $\gamma$ -линии 1332 кэВ  $\text{Co}^{60}$ . Для обработки  $\gamma$ -спектров (идентификация изотопов и расчет содержания элементов) использовался пакет программ, разработанный в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка.

Концентрации большинства элементов рассчитывались относительным методом. Аттестованные стандартные материалы облучались и измерялись вместе с образцами. Концентрации таких элементов, как Mo и W, определялись компараторным методом. Для этого реальная плотность потока нейтронов в каналах облучения определялась с помощью мониторов Au.

Для определения Cd, Cu, Pb и Zn использовался метод ААС с пламенной атомизацией. Измерения концентрации элементов в растворе образца проводились в аналитической лаборатории Геологического института РАН (г. Москва) на спектрометре «Квант-2».

Контроль качества результатов НАА осуществлялся путем:

- 1) одновременного облучения сертифицированных стандартных материалов IAEA-336 (лишайник), SRM-1573 (иглы сосны), вместе с образцами мха. На каждые 10–12 образцов мха, приходилось по одному материалу сравнения каждого вида. Данные, полученные в результате анализа сертифицированных стандартных материалов, представлены в таблице 2. Результаты НАА сертифицированных стандартных материалов показывают удовлетворительную сходимость с паспортными значениями концентраций элементов;

- 2) ежегодного участия в межлабораторных анализах по аттестации новых материалов сравнения.

Таблица 2. Результаты НАА сертифицированных стандартных материалов, (концентрации элементов, мкг/г).

	IAEA-336 (лишайник)			SRM-1575 (иглы сосны)		
	НАА ± SD n=6	сертиф. значение	доверительный интервал	НАА ± SD n=6	сертиф. значение	доверительный интервал
Na	346 ± 14	<b>320*</b>	<b>280 - 360</b>	60 ± 7		
Al	643 ± 76	<b>680</b>	570 - 790	469 ± 50	<b>545</b>	<b>515 - 575</b>
Cl	1731 ± 218	<b>1900</b>	1600 - 2200	234 ± 46		
K	2021 ± 346	<b>1840</b>	<b>1640 - 2040</b>	3951 ± 324	<b>3700</b>	<b>3500 - 3900</b>
Ca	2340 ± 606			3176 ± 866	<b>4100</b>	<b>3900 - 4300</b>
Sc	0,19 ± 0,04	0,17	0,15 - 0,19	0,044 ± 0,008	0,030	
V	1,19 ± 0,15	1,47	1,25 - 1,69	0,27 ± 0,06		
Cr	1,17 ± 0,25	1,06	0,89 - 1,23	2,52 ± 0,48	<b>2,60</b>	<b>2,4 - 2,8</b>
Mn	71 ± 7	<b>63</b>	<b>56 - 70</b>	596 ± 63	<b>675</b>	<b>650 - 690</b>
Fe	438 ± 59	<b>430</b>	<b>380 - 480</b>	218 ± 20	<b>200</b>	<b>190 - 210</b>
Co	0,34 ± 0,13	<b>0,29</b>	<b>0,24 - 0,34</b>	0,15 ± 0,06	0,10	
Ni	1,15 ± 0,25			2,97 ± 0,36	3,5	
Zn	30,5 ± 3,7	<b>30,4</b>	27,0 - 33,8	66,0 ± 5,5		
As	0,66 ± 0,09	<b>0,63</b>	0,55 - 0,71	0,24 ± 0,03	<b>0,21</b>	<b>0,17 - 0,25</b>
Br	14,8 ± 3,4	<b>12,9</b>	<b>11,2 - 14,6</b>	7,9 ± 2,2	9	
Rb	1,76 ± 0,33	1,76	1,54 - 1,98	13,5 ± 1,6	<b>11,7</b>	<b>11,6 - 11,8</b>
Sr	9,58 ± 2,85	<b>9,30</b>	<b>8,2 - 10,4</b>	5,90 ± 1,83	<b>4,80</b>	<b>4,6 - 5,0</b>
Sb	0,083 ± 0,014	<b>0,073</b>	<b>0,063 - 0,083</b>	0,19 ± 0,02	0,20	
Cs	0,12 ± 0,02	<b>0,11</b>	<b>0,097 - 0,123</b>	0,14 ± 0,01		
Ba	6,8 ± 1,6	<b>6,4</b>	<b>5,3 - 7,5</b>	8,1 ± 1,2		
La	0,76 ± 0,05	<b>0,66</b>	<b>0,56 - 0,76</b>	0,20 ± 0,02	0,2	
Ce	1,64 ± 0,47	<b>1,28</b>	<b>1,11 - 1,45</b>	0,49 ± 0,11	0,4	
Sm	0,137 ± 0,019	<b>0,106</b>	<b>0,092 - 0,120</b>	0,034 ± 0,008		
Tb	0,017 ± 0,005	0,014	0,012 - 0,016	0,0046 ± 0,0010		
Yb	0,049 ± 0,009	0,037	0,025 - 0,049			
Th	0,16 ± 0,03	<b>0,14</b>	<b>0,12 - 0,16</b>	0,043 ± 0,006	<b>0,037</b>	<b>0,034 - 0,040</b>
U	0,043 ± 0,005			0,024 ± 0,002	<b>0,020</b>	<b>0,016 - 0,024</b>

\* – жирным шрифтом выделены сертифицированные значения

Контроль качества результатов ААС осуществлялся при анализе раствора стандартного материала через каждые 10 образцов со сравнением результатов с паспортными данными.

Достоверность НАА подтверждается сравнением результатов с данными, полученными при повторном анализе другими аналитическими методами. Для примера сравнение результатов определения Zn методами НАА и ААС представлено на диаграмме рассеяния (рис. 2). Коэффициент корреляции R=0,95. Результаты сравнения двух методов показывают удовлетворительную сходимость данных.

15 образцов мха из всей коллекции, в которых по данным НАА содержание элементов варьировало в широком диапазоне концентраций, были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). В результате ИСП-МС анализа получены значения

концентраций следующих элементов: **Mg, P, S, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, In, Cs, Ba, Ce, Pr, Hg, Tl, Pb, Th, U** (элементы, выделенные жирным шрифтом, определялись также и методом НАА). Хорошая сходимость получена при определении концентраций таких элементов, как As (рис. 2), Ni, Cs и Sr.

Вместе с тем, метод НАА, по сравнению с методом ИСП-МС, показывает более высокие значения для следующих элементов V (рис. 2), Cr, Ba, Mn, U и Mo. Для Fe, Th, Co подобная тенденция проявляется в диапазоне малых концентраций. В отличие от ИСП-МС, НАА дает значение полной концентрации элемента в составе мха, в том числе и в пылевой фракции.

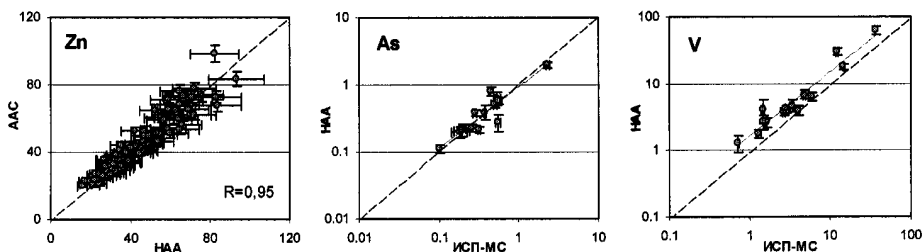


Рисунок 2. Сравнение результатов определения концентраций элементов (мкг/г) методами НАА и ААС, НАА и ИСП-МС.

Для получения однозначной картины распределения атмосферных выпадений элементов с помощью анализа мхов биомониторов необходимо использование одного вида мха в пределах исследуемой территории.

Результаты калибровки мхов рода *Brachythecium* относительно мха *Pleurozium schreberi* и мха *Hylocomium splendens* относительно *Pleurozium schreberi* показали, что в одинаковых природных условиях мхи рода *Brachythecium* накапливают элементы Fe, Sb, Ta, V, U, Al, Sc, Sm, Na, La, Th, Cs, Mn и Tb в меньшей степени по сравнению с *Pleurozium schreberi* (среднее отношение концентраций  $K_{cp} = x_{ps}/y_{br}$  лежит в пределах 0,75–0,93). Для элементов Ni, Co, Br, W, Zn, Sr, Mg, Ce, K и I аккумулятивные способности мхов рода *Brachythecium* выше, чем у *Pleurozium schreberi* ( $K_{cp}$  лежит в пределах 1,10–1,20). Для элементов Ba, Rb и Cl ( $K_{cp}$  – 1,47; 1,50 и 1,80, соответственно) отмечена более существенная разница в концентрациях.

Общая тенденция к большему накоплению элементов наблюдается для мха *Hylocomium splendens*. Разница концентраций элементов K, Mn, Ni, Ba, Th, Na, Ca, W, V, Rb, La, As, Cd, Sm во мхе *Hylocomium splendens* по сравнению с *Pleurozium schreberi* составляет не более 10%. Для остальных элементов – варьирует от 15 до 43%. Самое большое различие наблюдается в накоплении Hf (56%), Br (59%) и Mo (65%).

Результаты, полученные нами в данном исследовании не противоречат литературным данным по сравнению аккумуляции элементов этими видами мхов в других частях Европы.

Получены линейные зависимости концентраций элемента в одном виде мха от концентрации в другом (рис. 3).

Выведены уравнения регрессии вида  $y=ax+b$ . Где  $x$  – концентрация элемента во мхе *Pleurozium schreberi*,  $y$  – концентрация элемента во мхе рода *Brachythecium*, (в *Hylocomium splendens*). Значения коэффициентов  $a$  и  $b$ , а также  $R$  – коэффициент корреляции,  $R^2$  – достоверность аппроксимации определены для каждого элемента.

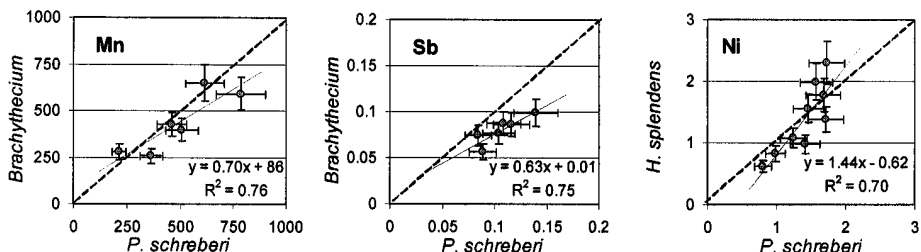


Рисунок 3. Зависимость концентрации элементов (мкг/г) во мхах рода *Brachythecium* и в *Hylocomium splendens* от *Pleurozium schreberi*. Линия – уравнение регрессии вида  $y=ax+b$ .

При комбинации методов НАА и ААС определено 36 элементов в образцах мха из Тульской области и 34 элемента и образцах мха из Тверской и Ярославской областей.

Как показывает анализ полученных данных, в среднем уровень концентраций элементов во мхах в Тульской области заметно выше, чем в Тверской и Ярославской: Al в 4 раза, As в 2 раза, Cl в 3 раза, Cr в 3 раза, Fe в 4 раза, Sc в 4 раза, V в 2,5 раза, La, Ce, Sm, Tb в 3 раза, Th в 4,5 раза и U в 4 раза). Средняя концентрация элементов, таких как Ba, Ca, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb и Zn выше в 1,5 – 2 раза. Для фоновых концентраций выполняется такое же соотношение. За условный локальный фон в Тульской области принято среднее арифметическое для 10-ти точек с наименьшими концентрациями большинства элементов. Для условного локального фона по Тверской и Ярославской области – среднее арифметическое для 15-ти точек.

Очевидно, что не все элементы, определенные во мхах, имеют антропогенное происхождение. Общую тенденцию в классификации элементов отражает графический способ выделения антропогенных и природных составляющих на основе расчета факторов обогащения (EF) мхов относительно аэрозолей и относительно почв (рис. 4).

Элементы Zn, Pb, Cu, Cd, V, Ni, Mo, Sb в тульских мхах имеют антропогенное происхождение. Элементы K и Rb имеют исключительно растительное происхождение. Большинство элементов имеет  $EF < 1$  относительно аэрозолей. В то же время у Hf, W, Sm, Tb, Ce, Ta, Co, Th, Cr, La, U Al – EF относительно почвы лежит вблизи единицы. Из этого можно заключить, что на содержание этих элементов во мхах значительное влияние оказывают процессы выветривания верхнего слоя земной коры.

Для выявления связей между элементами во мхах проводился корреляционный анализ. Рассчитаны коэффициенты парных корреляций:

- 1) высокая степень взаимосвязи –  $0,7 < R < 0,99$ ;
- 2) средняя степень взаимосвязи –  $0,5 < R < 0,69$ ;
- 3) слабая степень взаимосвязи –  $0,2 < R < 0,49$ .

Сильную корреляцию проявляют V и Fe, As и U в тульских мхах; V и Ni в тверских и ярославских мхах (рис. 5).

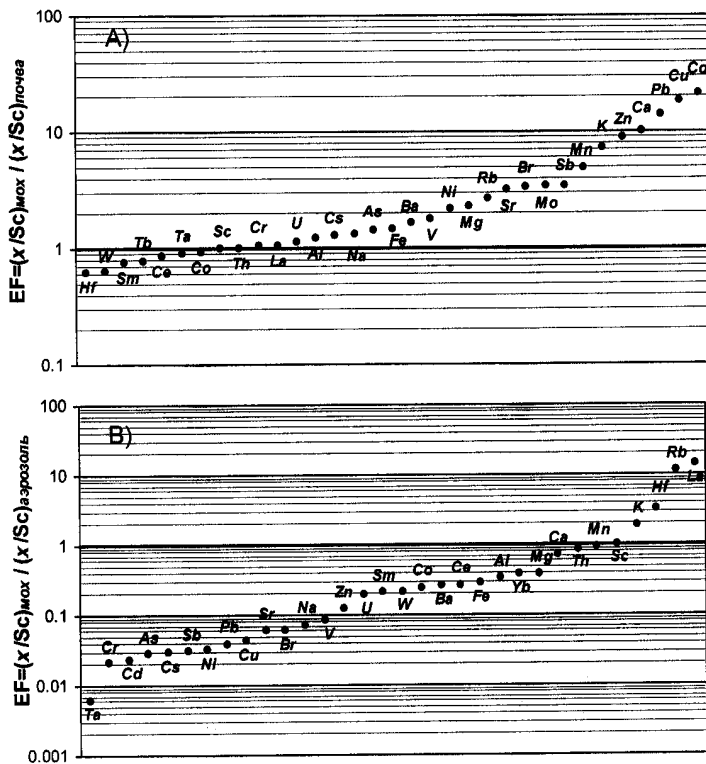


Рисунок 4. Фактор обогащения (EF) мхов  
а) относительно почвы; б) относительно аэрозолей.

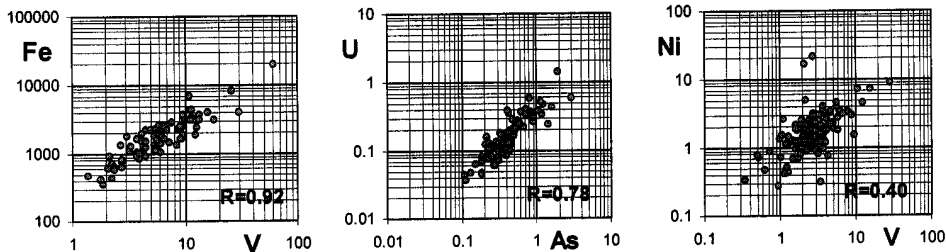


Рисунок 5. Корреляционные зависимости концентраций элементов (мкг/г).

Корреляционные связи между множеством элементов во мхах определяются существованием меньшего числа независимых факторов, в данном случае – источников, которые характеризуются конкретным набором элементов. Для выявления возможных источников применяется метод многомерного статистического анализа – факторный анализ.

Вся информация об исследуемой территории представлена в виде матрицы данных. Пусть  $x_{ij}$  – концентрация  $j$ -го ( $j=1\dots n$ ) элемента в  $i$ -ой точке ( $i=1\dots N$ ). Тогда математическая модель факторного анализа представляется в виде:

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^m a_{jk} f_{ki} + d_j u_{ji},$$

где  $z_{ij}$  – определяется как линейная сумма  $m$  ( $m \leq n$ ) общих независимых факторов (источников);

$z_{ij} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)}{\sigma_j}$  – стандартизированное значение (с нулевым средним и дисперсией равной единице),  $\bar{x}_j$  и  $\sigma_j$  – среднее и стандартное отклонение  $j$ -го элемента;

$a_{jk}$  – факторные нагрузки, представляющие корреляцию каждого  $j$ -го элемента с выявленным фактором  $k$  и определяющие состав фактора;

$f_{ki}$  – факторный вес или значение фактора  $k$  в  $i$ -ой точке, определяет вклад каждой точки в каждый фактор;

$d_j u_{ji}$  – остаточная неопределенность, которая не объясняется выбранными  $m$  факторами.

Пространственное распределение значений факторов по территориям Тульской, Тверской и Ярославской областей отражено в картах на рисунке 6. Темные участки указывают на место формирования факторов (расположение источников). Менее темные участки – территории, подверженные воздействию данного фактора (источника).

Учитывая геолого-географические особенности территорий, структуру промышленности регионов, а также местоположение отдельных заводов и комбинатов, в совокупности с данными по факторным нагрузкам\* и значениями факторов выявлены следующие источники элементов во мхах (табл. 3).

Факторный анализ дает только качественную информацию об основных факторах (источниках), определяющих элементный состав мхов. Применение абсолютного факторного анализа позволило рассчитать вклад (в %) от каждого фактора (источника) в общее среднее содержание каждого элемента во мхах на исследованной территории. Пример для элементов V и Zn приведен на рисунке 7.

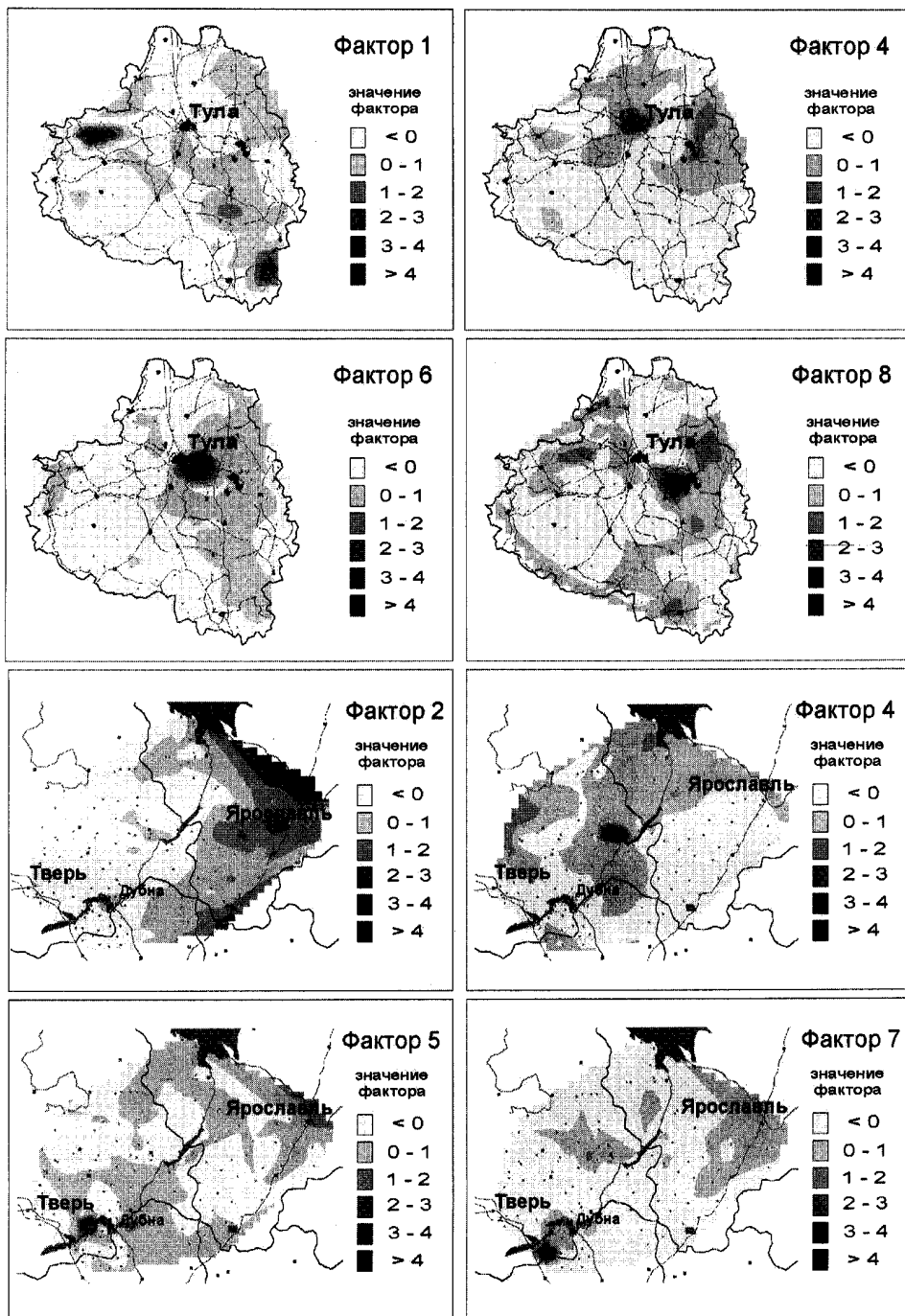


Рисунок 6. Географическое распределение значений факторов.

Таблица 3. Основные источники (факторы) элементов во мхах.

Тульская область	Тверская и Ярославская области
1 – добыча и переработка угля (Al, Sc, Ta, Tb, Th, Ce, La, Yb, Cr, Sm, U, Hf, As, Mg и Cs)	1 – выветривание почвы, сжигание твердого топлива (Na, Al, Sc, Fe, As, La, Ce, Sm, Tb, Hf, Ta, Th и U)
2 – биохимические процессы в тканях мха (K, Ca, Cl, Sr, Br, Zn и Rb)	2 – промышленность Ярославля (W, Sr, Ba, Br, Cd, Ca Zn, Mg, и Fe)
3 – геологический фактор (Na, Co, Ni, Cs и Ba)	3 – биохимические процессы в тканях мха (Cl, K, Ca, Na, Mg, Zn и Sr)
4 – промышленные города (Cu, Mo, W, Pb и Cd)	4 – металлургия в Череповце, обрабатывающая промышленность в городах (Mo, Co, Mn и Fe)
5 – металлургия (Mn, Zn, Ba, Ni, Cd и Pb)	5 – переработка и сжигание нефти и нефтесодержащих продуктов (V, Ni)
6 – производство феррованадия (V, Fe)	6 – растительные фактор (Cs, Rb)
7 – сжигание дизельного топлива (Sb, Br)	7 – производство строительных материалов (Cr, Ni)
8 – химическая промышленность (Cl, I)	

\* - в скобках элементы, с наивысшими факторными нагрузками, полученными в результате факторного анализа после ортогонального вращения методом VARIMAX

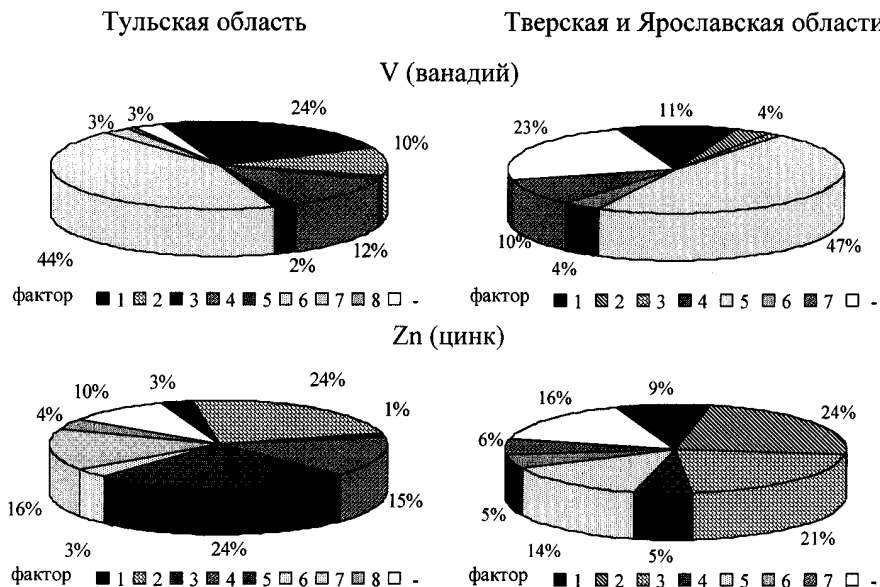


Рисунок 7. Вклад факторов в суммарное содержание элементов во мхах.



Ванадий (V) Основными источниками поступления V в окружающую среду являются технологические процессы, а также сжигание угля, мазута, переработка нефти. В соответствии с выявленными факторами 44% поступления V в Тульской области происходит от феррованадиевого производства. Фактор земной коры, или угольный фактор, вносит 24% от общего поступления ванадия. Вклад от фактора промышленных городов составляет 12%. В Тверской и Ярославской областях 47% общего среднего содержания V во мхах определяется вкладом «нефтяного» фактора. Доля фактора земной коры и фактора производства строительных материалов в концентрацию – 11% и 10% соответственно.

Цинк (Zn). Антропогенные источники Zn – предприятия цветной металлургии и агротехническая деятельность. Цинк выполняет важные функции в метаболизме растений, поэтому вклад растительного фактора в концентрацию элемента является весомым: 24% для тульских мхов и 21% для тверских и ярославских. Вклад других антропогенных факторов является равноценным. Доля земной коры – незначительная, для тверских и ярославских мхов составляет всего 9%.

В каждой точке наблюдения вычислен суммарный коэффициент загрязнения:  $Z_c = \sum K_c - (n - 1)$ . Согласно рисунку 8, высокий уровень загрязнения отмечен в районе города Суворов (Тульская обл.), в юго-восточной части Тулы, в районе городов Кашин, Конаково (Тверская область) вокруг Ярославля. Территории со средней степенью загрязнения в Тульской области: – Суворовский, Ленинский, Щекинский, Узловский, Киреевский, Богородицкий, Воловский. В Тверской области – окрестности Конаково, Кашина. В Ярославской – значительная часть области.

Тульская область по значениям медианы концентраций металлов, входящих в атлас (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Pb, V, Zn) оказывается в первой десятке стран (рис. 9). В эту группу входят, в основном, страны восточной и юго-восточной Европы, Италия, Испания, Португалия, Бельгия, где высокий уровень промышленных атмосферных выбросов, горнодобывающей и перерабатывающей активности, плюс особо сильное влияние земной коры вследствие геохимических особенностей ландшафта, географических и климатических условий.

Ярославская область по всем элементам занимает среди европейских стран устойчивую среднюю позицию.

Тверская область является самой «чистой» среди исследованных российских регионов и находится, в большинстве случаев, на близких позициях с Ярославской областью. По концентрациям некоторых металлов-загрязнителей она оказывается на одном уровне со скандинавскими странами, считающимися наиболее экологически благополучными в Европе.

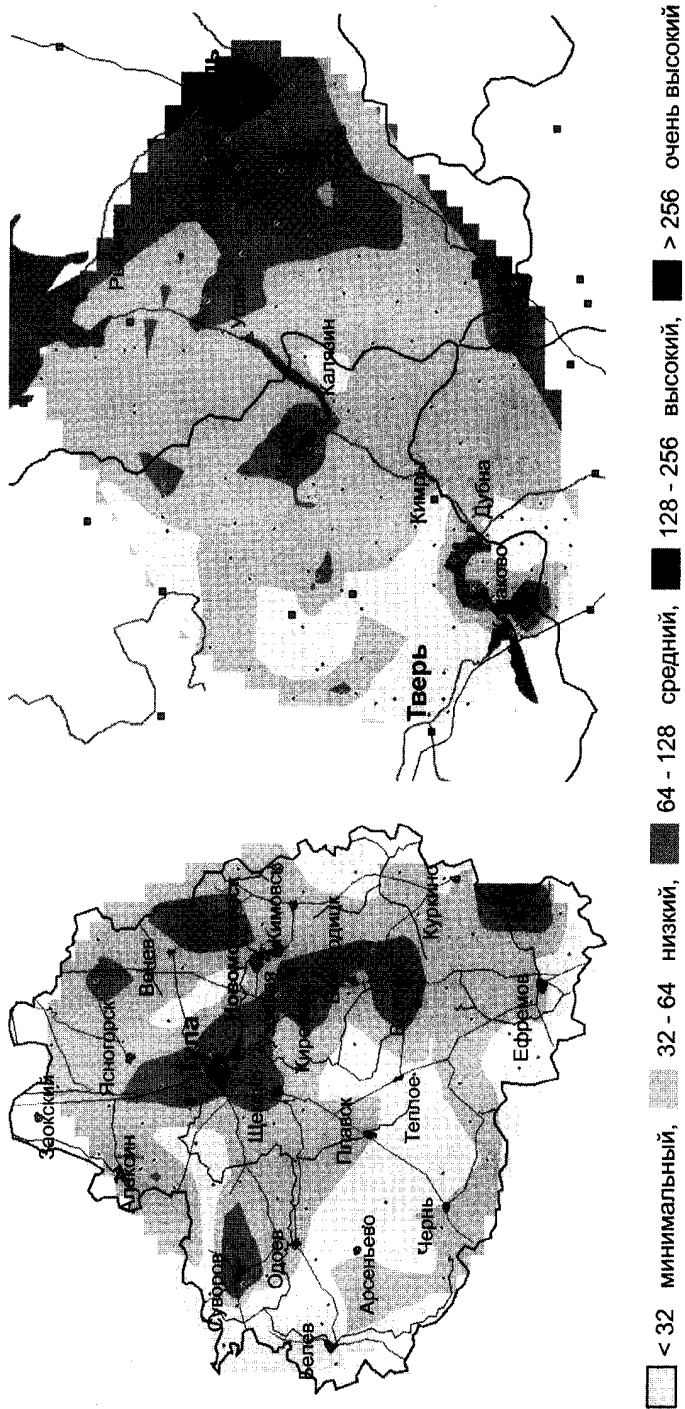


Рисунок 8. Карта интегрального загрязнения исследуемых территорий.

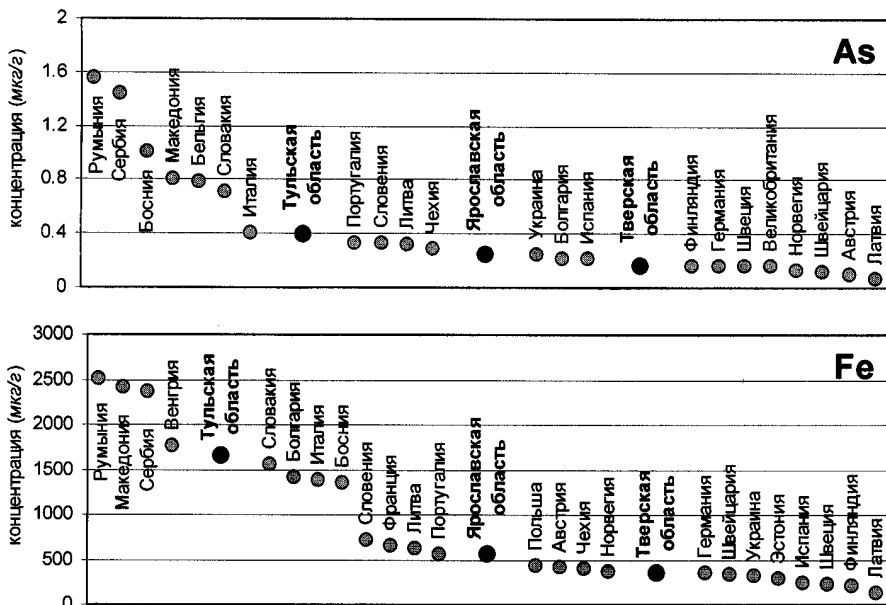


Рисунок 9. Медиана концентраций As и Fe во мхах в европейских странах и в регионах Центральной России.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе комплексного применения современных методов элементного анализа мхов-биомониторов, статистических методов интерпретации данных (факторного анализа) и ГИС-технологий установлены новые и уточнены существующие факторы, определяющие закономерности распределения атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской, Тверской и Ярославской областей.

Основные выводы и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Впервые получена база данных концентраций 36 элементов во мхах, собранных на территориях областей Центрального региона России (Тульская, Тверская, Ярославская).
2. Мхи рода *Brachythecium*, приуроченные к лесостепным ландшафтам, могут с успехом заменять «классический» вид мхов *Pleurozium schreberi* в биомониторинге воздушных загрязнений на территории центральной России.
3. Повышенные значения концентраций практически всех элементов в тульских мхах, по сравнению с тверскими и ярославскими мхами, свидетельствуют о сильном влиянии локального геохимического фона.
4. Выявлены основные факторы, определяющие присутствие элементов во мхах и представлена их связь с отдельными объектами (источниками) загрязнения, а также определены масштабы распространения влияния этих источников.

5. Определен относительный вклад каждого выявленного фактора (источника) в суммарное содержание элемента во мхах.
6. Представлена реальная картина воздушных загрязнений на обследованных территориях.
7. Данные по содержанию 10 элементов во мхах из Тульской, Тверской и Ярославской областей включены в атлас «Тяжелые металлы в европейских мхах: 2000/2001», издаваемый европейской экономической комиссией ООН и сопоставлены с аналогичными данными по другим странам.
8. Реализованный подход оценки воздушных загрязнений на примере Тульской, Тверской и Ярославской областей может быть перенесен в другие промышленно развитые и густонаселенные регионы России для решения экологических задач.

#### **Список публикаций по теме диссертации**

- 1) E.V. Ermakova, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, E.A. Povtoreiko, E. Steinnes, Ye.N. Cheremisina, Air pollution studies in Central Russia (Tver and Yaroslavl regions) using the moss biomonitoring technique and neutron activation analysis // *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 49: p. 549-561.
- 2) E.V. Ermakova, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, Air pollution studies in Central Russia (Tula Region) using moss biomonitoring technique, NAA and AAS // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, Vol. 259, No. 1, p. 51-58.
- 3) Е.В. Ермакова, М.В.Фронтасьева, Э. Стейннес, Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской области с помощью метода мхов-биомониторов // *Экологическая химия*, 2004, 13 (3): стр. 167-180.
- 4) Е.В. Ермакова, М.В. Фронтасьева, С.С. Павлов, Определение элементного состава атмосферных выпадений на территории Тульской области, // *Известия Тульского государственного университета, серия: «Физика»*, изд-во ТулГУ, 2003, вып. №3, стр. 95-105.
- 5) Е. Ермакова, М.В. Фронтасьева, С.С. Павлов, Э. Стейннес, Определение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской области с помощью метода мхов биомониторов, ядерно-физических аналитических методов и ГИС-технологий // *Сборник трудов «Научная сессия МИФИ-2002»*, Москва, 2002, Т. 5, стр. 179-181.
- 6) M.V. Frontasyeva, Ye. Yermakova, E. Steinnes, K.A. Rahn, Study of Trace Elements in Annual Segments of Moss Biomonitors Using Epithermal Neutron Activation Analysis: Link with Atmospheric Aerosol // *NATO ASI series Kluwer Academic Publishers*, 2001, p. 165-170.
- 7) Ye. Yermakova, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, Reliability of Mosses as Biomonitors of Heavy Metal Atmospheric Deposition in Central Russia // *Annual Report FLNP, JINR*, 1999, p. 178-180.
- 8) Е. Ермакова, М.В. Фронтасьева, С.С Павлов, А.Н. Никитин, Эпитепловой нейтронный активационный анализ мхов биомониторов, используемых для определения атмосферных выпадений тяжелых металлов в районе Ясной Поляны (Тульская обл.) // *Тезисы III Научной конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ, Дубна*, 1999, стр. 59-61.

Отпечатано методом прямого репродуцирования  
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 03.02.2006.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,6. Тираж 100 экз. Заказ № 55212.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@pds.jinr.ru](mailto:publish@pds.jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)