

P14-2002-15

Е. В. Ермакова, М. В. Фронгасьева, Э. Стейннес*

**ИЗУЧЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ТЕРРИТОРИИ ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МХОВ-БИОМОНИТОРОВ**

Направлено в журнал «Экология»

*Норвежский университет науки и технологии, Трондхейм,
Норвегия

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших аспектов в решении задач охраны окружающей среды является контроль качества атмосферного воздуха. Атмосферный воздух принадлежит к числу основных жизненно важных компонентов. Чистота воздушного бассейна - существенный фактор сохранения экологического баланса и здоровья населения.

Среди многочисленных загрязнителей атмосферы на сегодняшний день одними из наиболее токсичных для живых организмов, в том числе и для человека, признаны тяжелые металлы. В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений, в виде пыли и аэрозолей. Они могут переноситься на большие расстояния от источника и, осаждаясь, оказывать негативное влияние на окружающую среду.

Традиционный путь изучения атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов - это анализ атмосферных осадков. В конце 70-х годов в скандинавских странах было предложено использовать наземные зеленые мхи в качестве биоиндикаторов загрязнения воздушной среды. Мхи эффективно концентрируют тяжелые металлы и другие микроэлементы, содержащиеся в воздухе и осадках. Они не имеют корневой системы, следовательно, вклад других источников, кроме атмосферных выпадений, в большинстве случаев ограничен. Определенные типы мхов произрастают в разных климатических зонах. К тому же сбор и анализ мхов значительно проще, чем осадков [1-3].

Метод мхов-биомониторов регулярно используется в течение последних 20 лет в скандинавских странах для рутинного мониторинга атмосферных выпадений металлов на очень больших территориях, а в последнее время он нашел широкое распространение в странах Западной Европы. В России применение этого метода для определения атмосферных выпадений элементов ранее имело место в северо-западных регионах: Ленинградская область, Кольский полуостров, Карелия [4]. В настоящее время метод мхов биомониторов успешно используется в изучении атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов в промышленных районах Урала (Челябинская, Свердловская области) [5,6].

Впервые в Центральной России техника мониторинга атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов с помощью мхов была опробована в Тульской области. Тульская область расположена в центральной части Восточно-Европейской равнины на Среднерусской возвышенности (53 – 55°с.ш., 36 – 39° в.д.) и находится на стыке двух природных зон: лесной (север) и лесостепной (юг). Территория области сравнительно не велика (25,7 тыс. кв. км), но плотно заселена. В ее пределах находятся 21 город и 50 поселков городского типа (рис. 1).



Рисунок 1. Карта пробоотбора мхов в Тульской области

На протяжении всей своей истории до сегодняшнего дня Тульская область остается одним из самых высокоразвитых в промышленном и сельскохозяйственном отношении регионов. Природная среда региона несет огромную антропогенную нагрузку в результате деятельности 473 предприятий различных хозяйственных комплексов: машиностроительного, химического, металлургического, топливно-энергетического, горнодобывающего, дорожно-транспортного, аграрного и др. [7,8] (табл. 1).

Таблица 1. Структура промышленного производства
Тульской области [9]

Отрасли промышленности	в %
Химическая и нефтехимическая	21,8
Электроэнергетика	20,3
Черная металлургия	19,1
Машиностроение и металлообработка	15
Пищевая	11,7
Строительные материалы	3,3
Топливная	2
Деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная	1,5
Легкая	1,4
Цветная металлургия	0,3

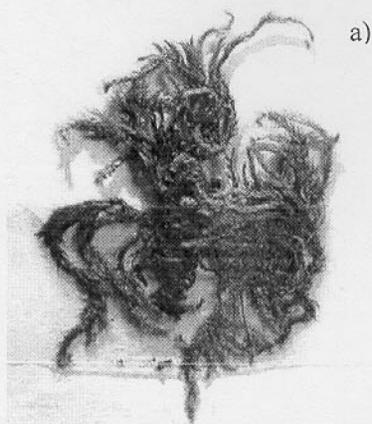
МЕТОДИКА

Пробоотбор и пробоподготовка

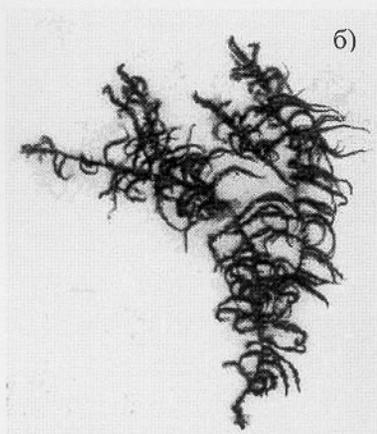
Сбор образцов мха проводился в летне-осенний период 1998 – 2000 г., согласно общепринятой методике [2,4]. Сеть пробоотбора включала 83 точки, разбросанных равномерно по исследуемой территории (рис. 1). Среднее расстояние между точками составляло 10 – 15 км. Вблизи крупных городов сеть пробоотбора была более плотной, менее 10 км. Каждый образец собирался с площадки 50×50 м. Место сбора выбиралось не ближе 300 м от автомобильных дорог и населенных пунктов и не ближе 100 м от пешеходных дорог и отдельных строений. Во избежание загрязнения мха, пробоотбор проводился в одноразовых перчатках. Образцы транспортировались в полиэтиленовых пакетах. Очищенный от опавшей листвы, хвои и древесного мусора мох хранился в бумажных пакетах. Для анализа оставляли только зеленую часть мха. Образцы не промывались и не измельчались. Образцы высушивались при комнатной температуре, а затем доводились до постоянного веса при 40° в течение 48 часов.

Среди видового разнообразия мхов, растущих на территории Тульской области, для анализа были взяты мхи *Brachythecium (salebrosum, rivulare u oedipodium)*. В некоторых точках пробоотбора встречался мох *Pleurozium schreberi*. Внешний вид этих типов мхов представлен на рис. 2. На рис. 3 приведены фотографии поверхности мхов-биомониторов, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM XRF) при увеличении в 15000 раз. На фотографиях отчетливо видны сферулы аэрозольных частиц и биологические образования.

Предварительно проведенные межвидовые сравнения мхов, собранных в одних и тех же точках, показали одинаковые результаты [10].

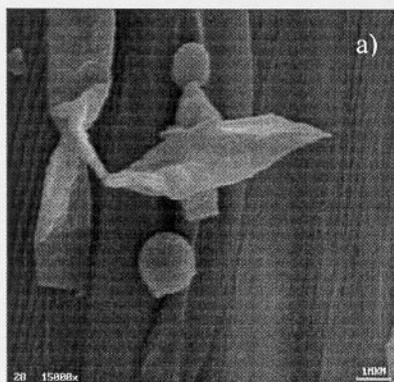


a)

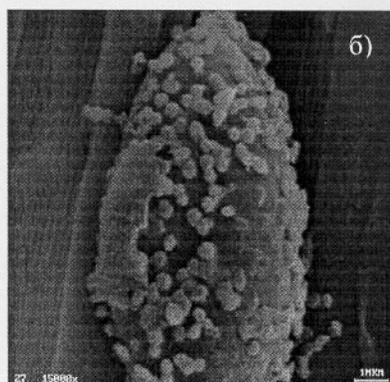


б)

Рисунок 2. Внешний вид мхов-биомониторов
Brachythecium salebrosum (а) и *Pleurozium schreberi* (б)



a)



б)

Рисунок 3. Аэрозольные частицы (а), простейший микроорганизм - губка (б)

Анализ

Определение элементного состава образцов мха осуществлялось с помощью инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) и метода атомной абсорбционной спектрометрии (ААС).

ИНАА проводился на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ в Дубне с использованием активации эпитепловыми нейтронами наряду с полным спектром нейтронов. Для определения долгоживущих изотопов образцы мха массой около 0,3 г упаковывались в алюминиевую фольгу. Контейнеры с образцами облучались в первом канале (Ch1) с кадмиевым экраном (эпитепловой нейтронный активационный анализ) 4 – 5 дней. Характеристики каналов реактора ИБР-2 приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики каналов облучения реактора ИБР-2 [11]

Каналы облучения	Плотность потока нейтронов, нейтрон/(см ² ·с)·10 ¹²		
	E=0–0,55 эВ тепловые	E=0,55–10 ⁵ эВ резонансные	E=10 ⁵ –25·10 ⁶ эВ быстрые
Ch1 (Cd-экран)	0,023	3,31	4,23
Ch2	1,23	2,96	4,10

После облучения образцы перепаковывались в чистые полиэтиленовые контейнеры для измерений наведенной активности.

Наведенная гамма-активность образцов измерялась дважды: спустя 4 – 5 дней (для определения As, Br, K, La, Na, Mo, Sm, U и W) и 20 дней (для определения Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Yb и Zn) после выгрузки их из канала облучения. Время измерения составляло 40 – 50 мин и 2,5 – 3 ч, соответственно.

Для определения коротко живущих изотопов элементов (Al, Ca, Cl, I, Mg, Mn и V) образцы массой 0,3 г, упакованные в полиэтилен, облучались во втором канале (Ch2) реактора 3 – 5 минут. Наведенная гамма-активность образцов измерялась после 5 – 7 минут выдержки дважды в течение 3 – 5 мин и 10 – 15 мин последовательно.

Измерение наведенной гамма-активности проводилось с помощью Ge(Li)-детекторов с разрешением 2,5 – 3 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ⁶⁰Co, а также HPGe-детектора с разрешением 1,9 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ⁶⁰Co.

Для обработки гамма-спектров и расчета концентраций элементов использовался пакет программ, разработанный в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка [12]. Идентификация элементов, содержащихся во образцах, осуществлялась по энергиям гамма-квантов (табл. 3) [13].

Концентрации большинства элементов рассчитывались относительным методом (методом сравнения с эталоном). Аттестованные эталонные материалы Lichen-336 (лишайник, МАГАТЭ), DK-1 (датский мох), Pine Needles (иглы сосны, NIST) облучались и измерялись вместе с образцами. Концентрации таких элементов, как Mo, Hf, Ta и W, определялись абсолютным методом, т.е. расчетным путем с использованием ядерных констант. Для этого плотность потока нейтронов в каналах облучения определялась с помощью мониторов Au и Zr.

Таблица 3. Концентрации элементов (мкг/г) во мхах Тульской области

Элемент	Изотоп	Энергия	Min-Max	Среднее	Медиана	Местный фон	Норвежский фон [14]
Na	²⁴ Na	2753,6	142-1100	409	373	150	
Mg	²⁷ Mg	1014,4	790-9860	2455	2200	940	1543
Al	²⁸ Al	1778,9	400-31200	3600	2700	585	350
Cl	³⁸ Cl	2168,0	113-3800	650	540	215	
K	⁴² K	1524,7	4860-18450	10500	10000	5550	
Ca	⁴⁹ Ca	3084,4	1550-13600	6100	5600	2325	3120
Sc	⁴⁶ Sc	889,2	0,09-3,50	0,57	0,44	0,09	
V	⁵² V	1434,1	1,4-63	8	6	1,6	1,35
Cr	⁵¹ Cr	320,1	0,6-28	5	4	0,7	0,69
Mn	⁵⁶ Mn	1810,7	35-820	300	240	150	333
Fe	⁵⁹ Fe	1291,6	350-19700	2200	1660	400	362
Co	⁶⁰ Co	1332,4	0,14-2,66	0,63	0,52	0,20	0,17
Ni	⁵⁸ Co	810,8	0,7-11,7	3,7	3,2	1,4	1,1
Cu*	-	-	4-36	9	8	4,5	4,2
Zn	⁶⁵ Zn	1116,0	16-105	54	52	24	32
As	⁷⁶ As	559,1	0,11-3,0	0,5	0,4	0,1	0,135
Br	⁸² Br	776,5	0,8-13	3,1	2,9	1,0	
Rb	⁸⁶ Rb	1076,6	3,2-36,4	14,3	12,8	8,5	9,9
Sr	⁸⁵ Sr	514,0	7,2-59	26,5	25	10	11,5
Mo	⁹⁹ Tc ^m	140,5	0,12-1,2	0,43	0,36	0,16	0,108
Cd*	-	-	0,04-1,22	0,32	0,28	0,12	0,087
Sb	¹²⁴ Sb	1691,0	0,05-0,70	0,15	0,13	0,06	0,056
I	¹²⁸ I	442,9	0,4-5,2	1,5	1,45	0,5	
Cs	¹³⁴ Cs	795,8	0,06-1,07	0,25	0,21	0,08	0,129
Ba	¹³¹ Ba	496,8	10-145	46	41	16	19,2
La	¹⁴⁰ La	1596,5	0,4-13,2	2,6	2,0	0,5	0,28
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	0,6-27,0	4,6	3,8	0,7	0,54
Sm	¹⁵³ Sm	103,2	0,05-1,98	0,39	0,29	0,06	0,042
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	0,007-0,317	0,052	0,042	0,007	0,005
Yb	¹⁶⁹ Yb	198,0	0,02-0,75	0,15	0,11	0,02	0,013
Hf	¹⁸¹ Hf	482,0	0,08-5,70	0,82	0,64	0,12	0,006
Ta	¹⁸² Ta	221,4	0,008-0,960	0,078	0,058	0,011	<0,0005
W	¹⁸⁷ W	685,8	0,02-2,12	0,16	0,13	0,04	0,04
Pb*			3,8-18,6	8,7	8,2	5,0	2,7
Th	²³³ Pa	312,0	0,09-4,93	0,65	0,49	0,10	0,054
U	²³⁹ Np	228,2	0,04-1,38	0,20	0,15	0,04	0,017

* определен методом атомной абсорбции

Для определения Cd, Cu, Pb и (Zn) методом ААС с пламенной атомизацией 1,0 – 1,3 г образца растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты в течение 18 – 20 часов при температуре 80 – 85 °С. После фильтрации растворов образца доводили до объема 50 мл дистиллированной водой. Анализ образцов проводился на спектрометре Perkin-Elmer Analyst-600 в аналитической лаборатории Норвежского университета науки и технологии (Трондхейм, Норвегия).

Погрешность определения концентрации для большинства элементов лежит в пределах 5 – 10%, и лишь в некоторых случаях составляет 20 – 25%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены минимальное, максимальное, среднее значение и значение медианы 36 элементов, обнаруженных во мхах. Фоновые значения для большинства элементов определены как среднее значение самых низких концентраций практически всех элементов в трех точках: 8, 35 и 54. Исключение составляют Na, Mn, Rb и Ba. Самые низкие концентрации этих элементов наблюдаются в точке 69. Самые низкие значения концентраций Cd, Sb, I и Pb - в точке 60. Для сравнения в таблице даются фоновые значения концентраций элементов в норвежских мхах [14]. Из таблицы видно, что концентрации некоторых элементов превышают значения местного фона в отдельных точках в десятки раз: V и Cr - в 40 раз; Fe, Th, W - в 50 раз; U - в 35 раз, а As - в 25 раз. Эти точки связаны с локальными источниками загрязнения. Превышение над местным фоном концентраций Mn, Ni, Cu, Zn и Pb варьирует от 3 до 8 раз. Это можно объяснить региональным загрязнением от локальных источников и в результате переноса от источников, расположенных за пределами области. Так, например, разницу в 4 раза между фоновым и максимальным значением концентрации Pb во мхах можно объяснить региональным загрязнением от развитой сети автомобильных дорог на территории области.

Графическая интерпретация данных

Графическая интерпретация результатов анализа тульских мхов-биомониторов представлена на рис. 4. Суть этого подхода, впервые предложенного в работах [15,16], состоит том, чтобы путем построения диаграмм наглядно представить, какие элементы поступают в атмосферу вместе с пылью в процессе выветривания земной коры, какие элементы "растительного происхождения" присутствуют изначально в самом мхе, а какие элементы, присутствующие в атмосфере и аккумулирующиеся мхами, имеют антропогенное происхождение.

Для построения точечной диаграммы (рис. 2) использовались данные элементного состава аэрозолей фоновой территории в Московской области [17] и данные элементного состава земной коры по Турекяну (модель А) [18].

Путем нормирования на Sc исключаются абсолютные значения. Скандий, как известно, типичный представитель земной коры. На диаграмме условно выделяются 4 группы элементов. К первой группе относятся K, Hf, Rb, Mn и Ca. Эти элементы находятся в правом верхнем углу диаграммы. Мхи обогащены K, Hf и Rb относительно и аэрозолей, и земной коры. Эти элементы имеют растительное происхождение. Вторую группу представляют элементы Na и Ta. Фактор обогащения Na и Ta во мхах намного меньше единицы. Местоположение точек на диаграмме - левый нижний угол. Происхождение - земная кора. Третья группа элементов располагается кучно вблизи пересечения осей X и Y. Ее представляют Al, Yb, Co, Ba, Fe, Sm, Ce, U, Mg и Th. Фактор обогащения для этих элементов во мхах относительно земной коры около единицы ($EF < 2$). Очевидный источник поступления этих элементов в мох - процесс выветривания поверхностного слоя земной коры. В четвертой группе графически выделяется две подгруппы элементов, расположенных в левом верхнем углу одна над другой. Мхи не обогащены этими элементами относительно аэрозолей. Фактор обогащения лежит в пределах 0,02 - 0,12. Присутствие их во мхах есть следствие

“сухих” выпадений. Мхи сильно обогащены Cu, As, Sb, Pb, Zn, Br и Cd относительно земной коры, $EF > 6$. Содержание этих элементов в составе аэрозолей носит выраженный антропогенный характер. Фактор обогащения мхов Cr, Ni, V, Sr, Cs и W относительно земной коры равен 1,9 – 2,6, что, вполне вероятно, также связано с вкладом компоненты земной коры.

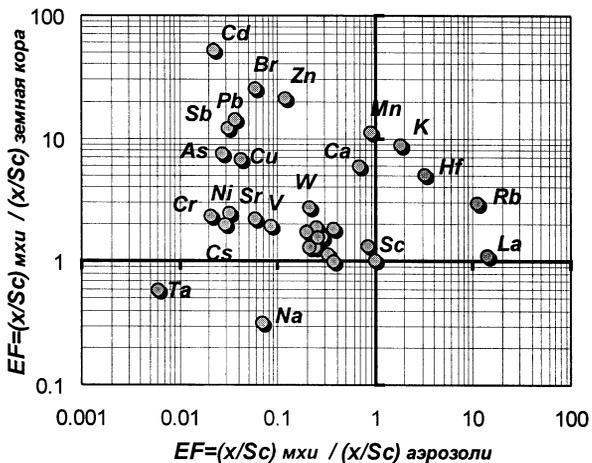


Рисунок 4. Фактор обогащения EF. По оси X отложены факторы обогащения элемента (x) во мхах относительно аэрозолей; по оси Y – факторы обогащения элемента (x) во мхах относительно земной коры

Корреляционный анализ

Результаты корреляционного анализа с помощью стандартной программы EXCEL приведены в табл. 4. Высокие коэффициенты корреляции ($R > 0,80$) свидетельствуют о сильной взаимосвязи этих элементами и предполагают единый источник их попадания в атмосферу. Так, например, коэффициент корреляции $R = 0,92$ между V и Fe явно свидетельствует о том, что единым источником атмосферных выпадений этих элементов является феррованадиевое производство на металлургическом комбинате в Туле.

Высокая корреляция между редкоземельными элементами (РЗЭ) (La, Ce, Sm, Tb, Yb), Th, U, Al и Sc - результат попадания этих элементов в атмосферу в процессе выветривания поверхностного слоя земной коры. La, Ce, Sm, Tb, Yb, Th и U коррелируют с As ($R > 0,78$). Мышьяк, уран, торий и РЗЭ содержатся в буром угле [19], добыча которого ведется в восточной части Тульской области (Подмосковный угольный бассейн). Бурый уголь используется в качестве основного топлива на тепловых электростанциях. В районах тепловых электростанций отмечается повышенное содержание As, Th, U и РЗЭ во мхах.

Таблица 4. Корреляционная матрица

	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	I	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Tb	Yb	Hf	Ta	W	Pb	Th	U		
Na	1.00																																					
Mg	0.49	1.00																																				
Al	0.39	0.79	1.00																																			
Cl	0.26	0.18	-0.06	1.00																																		
K	0.26	0.26	-0.03	0.62	1.00																																	
Ca	0.38	0.47	0.19	0.49	0.50	1.00																																
Sc	0.39	0.80	0.93	-0.04	-0.03	0.24	1.00																															
V	0.35	0.55	0.49	0.11	0.19	0.41	0.48	1.00																														
Cr	0.32	0.73	0.89	-0.01	0.00	0.27	0.94	0.60	1.00																													
Co	-0.06	0.12	0.13	-0.03	0.15	-0.10	0.06	0.08	0.06	1.00																												
Ni	0.50	0.48	0.33	0.10	0.17	0.43	0.45	0.92	0.55	-0.01	1.00																											
Fe	0.71	0.62	0.60	-0.06	-0.12	0.30	0.77	0.29	0.66	-0.07	0.41	1.00																										
Co	0.42	0.11	-0.04	0.34	0.60	0.35	0.04	0.33	0.10	0.03	0.40	0.05	0.23	0.29	0.59	0.11	1.00																					
Ni	0.65	0.37	0.45	-0.07	0.17	0.25	0.62	0.45	0.34	0.33	0.36	0.61	1.00																									
Cu	0.17	0.27	0.15	0.35	0.41	0.42	0.13	0.37	0.19	0.11	0.29	0.03	0.24	1.00																								
Zn	0.14	0.13	-0.04	0.31	0.58	0.32	0.00	0.21	0.09	0.36	0.24	-0.08	0.31	0.48	1.00																							
As	0.66	0.82	0.78	-0.01	0.07	0.31	0.89	0.53	0.80	-0.05	0.55	0.78	0.69	0.19	0.02	1.00																						
Br	0.42	0.11	-0.04	0.34	0.60	0.35	0.04	0.33	0.10	0.03	0.40	0.05	0.23	0.29	0.59	0.11	1.00																					
Rb	0.43	0.35	0.14	0.47	0.48	0.34	0.26	0.28	0.24	0.27	0.38	0.24	0.48	0.35	0.44	0.35	0.44	1.00																				
Sr	0.55	0.50	0.27	0.39	0.55	0.70	0.41	0.46	0.43	0.05	0.55	0.40	0.55	0.58	0.48	0.60	0.60	1.00																				
Mo	0.42	0.50	0.56	0.13	0.16	0.35	0.61	0.57	0.70	0.01	0.53	0.38	0.43	0.36	0.30	0.64	0.21	0.26	0.50	1.00																		
Cd	0.09	0.13	0.06	0.21	0.28	0.33	0.04	0.01	0.05	0.21	-0.03	-0.06	0.10	0.42	0.56	0.03	0.18	0.12	0.32	0.20	1.00																	
Sb	0.45	0.20	0.38	0.05	0.08	0.19	0.43	0.29	0.45	-0.07	0.27	0.40	0.27	0.26	0.23	0.43	0.50	0.12	0.41	0.48	0.19	1.00																
I	0.26	0.15	0.12	0.41	0.32	0.21	0.13	0.16	0.20	0.01	0.16	0.08	0.04	0.18	0.31	0.11	0.37	0.29	0.28	0.17	0.14	0.11	1.00															
Cs	0.75	0.70	0.63	-0.01	0.04	0.34	0.83	0.44	0.79	0.00	0.55	0.85	0.70	0.12	0.04	0.85	0.14	0.37	0.50	0.54	-0.01	0.38	0.19	1.00														
Ba	0.52	0.41	0.21	0.12	0.48	0.39	0.37	0.23	0.28	0.36	0.35	0.36	0.73	0.36	0.50	0.43	0.42	0.62	0.69	0.24	0.31	0.25	0.13	0.50	1.00													
La	0.67	0.83	0.89	-0.01	0.06	0.32	0.96	0.53	0.88	0.06	0.52	0.80	0.69	0.20	0.06	0.92	0.16	0.31	0.48	0.58	0.08	0.49	0.10	0.83	0.48	1.00												
Ce	0.60	0.78	0.89	-0.02	0.00	0.26	0.98	0.47	0.91	0.07	0.45	0.75	0.66	0.15	0.03	0.89	0.07	0.29	0.44	0.62	0.06	0.43	0.11	0.83	0.42	0.95	1.00											
Sm	0.65	0.79	0.88	0.05	0.15	0.36	0.91	0.59	0.85	0.09	0.54	0.66	0.64	0.25	0.15	0.86	0.25	0.32	0.51	0.66	0.16	0.52	0.18	0.76	0.48	0.94	0.90	1.00										
Tb	0.57	0.83	0.92	0.01	0.06	0.29	0.98	0.52	0.94	0.11	0.47	0.70	0.63	0.19	0.06	0.87	0.07	0.30	0.44	0.61	0.09	0.38	0.15	0.82	0.42	0.95	0.96	0.92	1.00									
Yb	0.63	0.78	0.89	0.00	0.06	0.31	0.95	0.48	0.86	0.12	0.45	0.75	0.66	0.20	0.07	0.84	0.08	0.32	0.45	0.57	0.07	0.40	0.15	0.79	0.47	0.94	0.93	0.93	0.94	1.00								
Hf	0.66	0.77	0.79	-0.07	-0.09	0.26	0.91	0.39	0.82	0.00	0.42	0.85	0.63	0.07	-0.10	0.88	-0.01	0.21	0.35	0.50	0.06	0.36	0.01	0.87	0.38	0.93	0.93	0.81	0.90	0.85	1.00							
Ta	0.31	0.69	0.96	-0.10	-0.12	0.09	0.91	0.42	0.88	0.13	0.28	0.54	0.41	0.09	-0.05	0.70	-0.06	0.10	0.22	0.53	0.04	0.37	0.05	0.55	0.15	0.84	0.87	0.82	0.88	0.85	0.75	1.00						
W	0.03	0.08	0.12	0.13	0.18	0.12	0.33	0.21	-0.02	0.22	0.08	0.10	0.48	0.22	0.17	0.08	0.03	0.27	0.54	0.32	0.40	0.05	0.09	0.06	0.13	0.11	0.18	0.12	0.12	0.08	0.10	1.00						
Pb	0.05	0.19	0.28	0.03	0.17	0.17	0.24	0.30	0.30	0.26	0.17	0.02	0.28	0.56	0.43	0.17	0.16	0.19	0.25	0.42	0.28	0.39	0.09	0.15	0.32	0.24	0.23	0.30	0.28	0.26	0.10	0.24	0.52	1.00				
Th	0.51	0.79	0.93	-0.01	0.01	0.28	0.95	0.65	0.94	0.10	0.59	0.65	0.59	0.17	0.08	0.83	0.12	0.28	0.45	0.64	0.06	0.41	0.11	0.71	0.34	0.93	0.93	0.92	0.94	0.92	0.82	0.92	0.13	0.26	1.00			
U	0.54	0.70	0.88	0.10	0.07	0.32	0.87	0.65	0.87	0.08	0.57	0.52	0.21	0.13	0.78	0.21	0.30	0.44	0.71	0.15	0.49	0.20	0.61	0.27	0.86	0.86	0.92	0.86	0.86	0.73	0.88	0.22	0.27	0.94	1.00			

Анализ основных компонент (факторный анализ)

Для выявления возможных источников загрязнения окружающей среды теми или иными элементами применялся анализ основных компонент (Principal Component Analysis) [20]. Для выявления основных компонент (факторов) использовался факторный анализ. В отличие от корреляционного анализа, утаивающего парные корреляции (зависимости между парами элементов), факторный анализ позволяет выявлять зависимости между группами данных (в нашем случае это элементы, характеризующие тот или иной источник загрязнения). Подобный подход широко применяется при анализе атмосферных выпадений [16,21,22]. В табл. 5 приведены данные анализа основных компонент (факторного анализа), полученные с помощью стандартной программы SPSS 9.0. Учитывая структуру промышленности региона и местоположения отдельных заводов и комбинатов, можно предложить следующую интерпретацию результатов факторного анализа.

Фактор 1: Высокие значения факторных нагрузок в порядке убывания имеют следующие элементы Al, Sc, Ta, Tb, Th, Ce, La, Yb, Cr, Sm, U, Hf, As, (Mg), (Cs). Источник – процесс эрозии поверхностного слоя почв. Присутствие мышьяка, урана и тория в этом факторе также указывает, что источник происхождения этих элементов – месторождения и предприятия по переработке бурого угля. В районах шахт Подмосковского угольного бассейна (Киреевск, Новомосковск, Донской, Кимовск и Сокольники) и тепловых электростанций – Черепетской, Щекинской, Новомосковской ГРЭС, работающих на местном буром угле, обнаружены повышенные концентрации перечисленных элементов.

Фактор 2: Основные компоненты этого фактора K, Ca, Cl, Sr, Br, Zn и Rb – элементы растительного происхождения.

Фактор 3: Включает в себя Na, Co, Ni, Cs и Ba. Происхождение этого фактора можно объяснить переносом элементов вместе с воздушными массами от источников, расположенных за пределами области. Повышенные концентрации элементов наблюдаются на участках, граничащих с Липецкой и Московской областями.

Фактор 4: Состоит из Cu, Mo, W, и Pb. Фактор может быть связан с антропогенным воздействием промышленных объектов, а также с автомобильным транспортом. Наибольшие значения концентраций этих элементов наблюдаются вокруг Тулы.

Фактор 5: Основные компоненты фактора – Mn, Ba, Zn и (Ni). Источники – металлургические комбинаты Тулы.

Фактор 6: Два основных компонента с высоким значением факторных нагрузок – V и Fe. Фактор связан с феррованадиевым производством на АК «Тулачермет».

Фактор 7: Этот фактор представлен Sb и Br. Максимальные концентрации отмечены на севере области, недалеко от Тулы. Локальный источник.

Фактор 8: В фактор входят два галогена Cl и I. Повышенные концентрации встречаются в районе города Новомосковска, являющегося центром химической промышленности. Антропогенное происхождение этих элементов, несомненно, это технологические процессы производства бытовой химии и хлорорганических соединений.

Таблица 5. Основные компоненты (факторы)

	Факторы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
% of Variance	47.09	14.30	6.46	5.20	4.20	3.67	3.06	2.29
Cumulative %	47.09	61.39	67.85	73.06	77.26	80.93	83.99	86.28
Na	0.47	0.26	0.66	-0.01	-0.10	0.09	0.26	0.18
Mg	0.81	0.36	0.14	0.02	0.06	0.14	-0.21	-0.04
Al	0.97	-0.02	-0.10	0.09	0.06	0.03	-0.01	0.03
Cl	-0.04	0.76	-0.07	0.05	-0.13	-0.04	-0.01	0.44
K	-0.06	0.81	0.03	0.08	0.23	0.04	0.09	0.15
Ca	0.23	0.78	0.14	0.17	-0.19	0.15	-0.05	-0.13
Sc	0.97	0.00	0.20	0.06	0.02	0.06	0.04	0.04
V	0.45	0.19	-0.03	0.23	0.04	0.81	0.05	0.01
Cr	0.91	0.00	0.09	0.16	0.00	0.22	0.08	0.11
Mn	0.09	-0.02	-0.01	0.05	0.86	-0.02	-0.10	0.05
Fe	0.35	0.22	0.25	0.11	0.01	0.83	0.10	0.01
Co	0.68	-0.01	0.60	-0.03	-0.18	-0.01	0.06	-0.02
Ni	0.49	0.10	0.61	0.08	0.41	0.25	0.05	-0.12
Cu	0.08	0.44	0.04	0.69	0.14	0.09	-0.07	0.03
Zn	-0.07	0.51	0.02	0.32	0.54	0.07	0.34	0.08
As	0.83	0.09	0.39	0.08	-0.07	0.17	0.03	-0.02
Br	-0.04	0.56	0.12	-0.03	0.14	0.25	0.66	0.24
Rb	0.15	0.50	0.41	0.02	0.35	0.19	-0.05	0.29
Sr	0.30	0.66	0.35	0.15	0.12	0.23	0.28	-0.03
Mo	0.56	0.12	0.07	0.50	-0.07	0.33	0.16	0.11
Cd	-0.05	0.34	-0.17	0.43	0.36	-0.34	0.23	-0.05
Sb	0.37	0.02	0.15	0.34	-0.11	0.00	0.77	0.00
I	0.09	0.25	0.03	0.05	0.06	0.01	0.09	0.85
Cs	0.71	0.06	0.61	0.03	-0.04	0.15	0.02	0.08
Ba	0.24	0.42	0.57	0.08	0.54	0.02	0.12	-0.13
La	0.93	0.10	0.28	0.05	0.05	0.10	0.11	-0.04
Ce	0.94	0.03	0.24	0.05	0.05	0.06	0.05	0.01
Sm	0.90	0.16	0.15	0.11	0.09	0.15	0.18	0.01
Tb	0.95	0.08	0.17	0.08	0.09	0.08	-0.01	0.03
Yb	0.92	0.08	0.23	0.06	0.11	0.05	0.03	0.01
Hf	0.87	-0.01	0.39	0.00	-0.08	0.00	-0.02	-0.07
Ta	0.96	-0.10	-0.17	0.05	0.08	0.01	0.05	0.00
W	0.06	0.03	0.05	0.86	-0.16	0.11	0.11	0.03
Pb	0.18	0.03	-0.02	0.75	0.34	0.05	0.09	0.01
Th	0.95	0.05	0.03	0.05	0.09	0.26	0.08	0.00
U	0.89	0.11	-0.05	0.12	0.04	0.25	0.19	0.10
Extraction Method: Principal Component Analysis								
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization								
Rotation converged in 8 iterations.								

Сравнение с другими регионами

На рис. 5 дается значения медианы концентраций основных элементов-загрязнителей Тульской области в сравнении с другими регионами (Урал, Ленинградская и Псковская области, Калининградская область, Карелия, Кольский п-ов), определенных одной и той же методикой биомониторинга атмосферных выпадений [4].

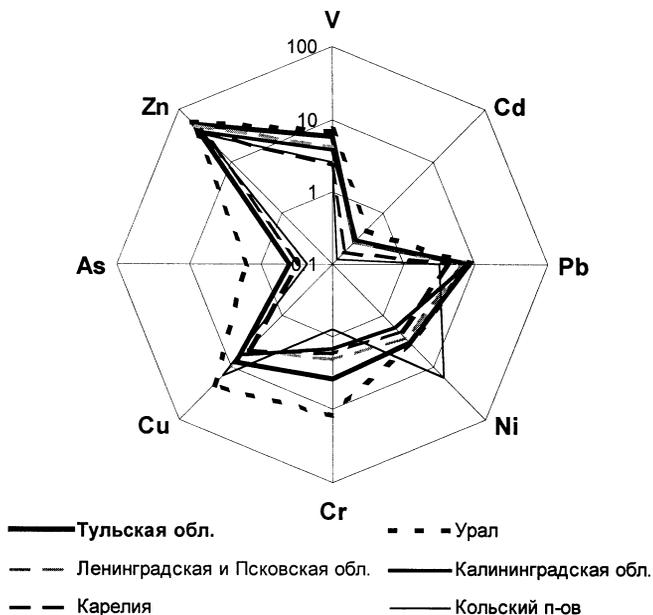


Рисунок 5. Сравнение концентраций элементов в регионах России

Ванадий. Значение медианы в Тульской области 5,7 мкг/г. Это в 2 – 2,5 раза выше, чем в Калининградской области, Карелии, на Кольском полуострове.

Хром. Концентрации Cr в Тульской области (3,7 мкг/г) значительно ниже, чем на Урале (11,5 мкг/г), но превосходят остальные регионы в 2 – 4 раза.

Никель. Одинаковые значения концентраций в промышленно развитых областях. В порядке убывания: Тульская область и Урал (по 3,2 мкг/г), Ленинградская и Псковская обл-ти (2,7 мкг/г), Карелия (2,0 мкг/г), Калининградская область (1,7 мкг/г). Самые высокие концентрации никеля наблюдаются на территории Кольского п-ова (15,4 мкг/г) вследствие его добычи и переработки.

Медь. Концентрация меди в атмосферных выпадениях на территории Тульской области 8 мкг/г, что существенно ниже, чем на Урале (22 мкг/г) и

Кольском п-ове (15 мкг/г). В остальных северо-западных регионах России медь составляет 5 – 6 мкг/г.

Цинк. По концентрациям цинка Тульская область (52 мкг/г) немного уступает Уралу (58 мкг/г), не сильно превосходя остальные регионы.

Мышьяк. Концентрация мышьяка в Тульской области (0,39 мкг/г), что превышает концентрации этого элемента в Карелии (0,30 мкг/г) и на Кольском полуострове (0,23 мкг/г) и значительно ниже, чем на Урале (1,57 мкг/г).

Кадмий. Самое высокое значение концентрации кадмия в атмосферных выпадениях наблюдается на Урале (0,45 мкг/г). Одинаковый уровень загрязнения в Тульской области, Ленинградской и Псковской, Калининградской областях (0,27 – 0,29 мкг/г). В северных районах концентрация кадмия существенно ниже: Карелия (0,18 мкг/г), Кольский п-ов (0,12 мкг/г).

Свинец: В одинаковой степени в атмосферных выпадениях в Тульской области и на Урале присутствует свинец (8,2 мкг/г). Далее по убыванию: Калининградская, Ленинградская и Псковская области, Карелия, Кольский п-ов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в Центральной России метод мхов-биомониторов в сочетании с нейтронным активационным анализом и атомной абсорбционной спектрометрией был применен для определения атмосферных выпадений элементов на территории Тульской области.

Графические и статистические методы обработки данных позволили выявить антропогенное происхождение ряда токсичных элементов, присутствующих в атмосферном воздухе. Это Cd, Zn, Sb, Pb, As, Cu, Cr, Ni и V. Обнаружены локальные участки с концентрациями, превышающими фоновые значения в десятки раз.

Завершающим этапом работы является картирование исследованной территории на основе полученных данных с применением ГИС-технологий. На картах отчетливо прослеживаются ареалы выпадений тяжелых металлов и других элементов, локальные источники загрязнения и масштабы их воздействия на близлежащие районы. Примеры карт распределения ванадия и мышьяка на территории Тульской области приведены на рис. 6.

Результаты подобного исследования послужат в дальнейшем хорошей базой для местных администраций и экологических служб в решении задач охраны окружающей среды, оценки возможного риска для здоровья населения, проживающего на загрязненных территориях на региональном уровне.

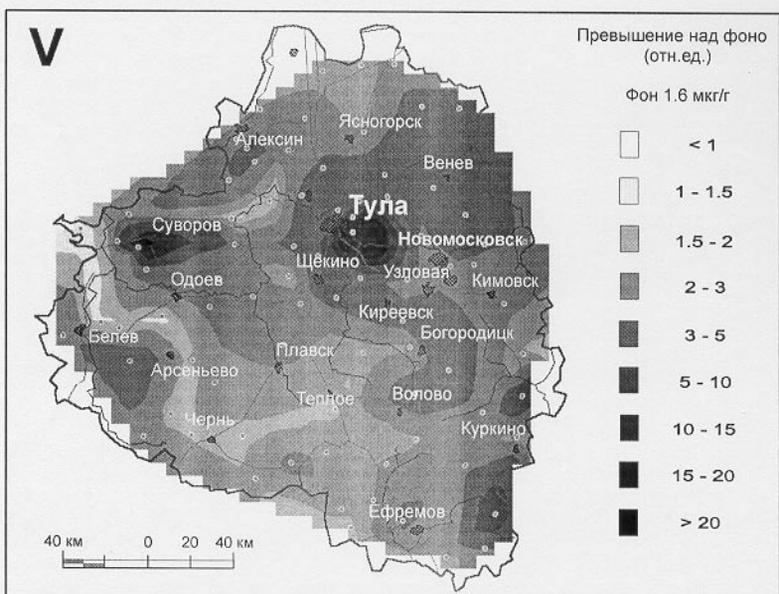
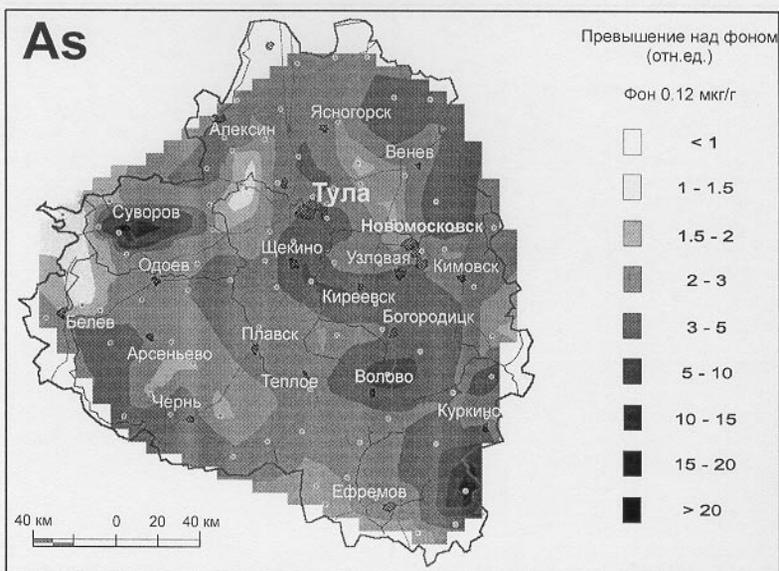


Рисунок 6. Распределение атмосферных выпадений мышьяка и ванадия на территории Тульской области

Авторы работы благодарят сотрудников Сектора активационного анализа и радиационных исследований ЛНФ ОИЯИ С.С.Павлова, С.Ф.Гундорину и Т.М. Островную за помощь в проведении НАА, а также сотрудницу кафедры химии Норвежского университета науки и технологии Т. Эйдахаммер-Съёбакк за помощь в проведении анализа образцов методом атомной абсорбции.

Один из авторов (Е.В. Ермакова) выражает признательность А.Н. Никитину за поддержку инициативы проведения данной работы в Тульской области.

Завершающий этап работы над рукописью был проведен М.В. Фронтасьевой в Норвегии при поддержке грантом НАТО (Expert Visit EST.EV.977830).

ЛИТЕРАТУРА

1. RÜHLING Å., Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe - Estimation Based on Moss Analysis, Nordic Council of Ministers, Nord 1994; 9
2. STEINNES E. A Critical Evaluation of the Use of Naturally Growing Moss to Monitor the Deposition of Atmospheric Metals. *The Science of the Total Environment*, 160/161 (1995) 243-249
3. BERG T., STEINNES E. Use of Mosses (*Hylocomium Splendens* and *Pleurozium Schreberi*) as Biomonitors of Heavy Metal Deposition: from Relative to Absolute Deposition Values, *Environment Pollution*, Vol. 98, No 1, (1997), 61-71
4. RÜHLING Å., STEINNES E. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995-1996. *NORD Environment*, NORD 1998:15 (1998)
5. FRONTASYEVA M.F., STEINNES E., LYAPUNOV S.M., CHERCHINTSEV 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.*, v. 245, No.2, (2000), 415-420.
6. CHERCHINTSEV V.D., KOSHKINA V.S. On the Problems of Regional Ecotoxicology, *Proceedings of NATO ARW Monitoring of Natural and Man-Made Radionuclides and Heavy Metal Waste in Environment*, E14-2000-225 Dubna
7. КУВАРИН Ю.Н. Экологическая обстановка на территории Тульской области, Экологические проблемы регионов России, *ВИНИТИ* 1995, 18-23
8. ДМИТРАКОВ А.В., СЫЧЕВ А.И. Экологическое состояние окружающей среды Тульской области и ее изменение под воздействием антропогенной нагрузки, *Известия ТулГУ*, выпуск 4, (1998), 248-256.
9. <http://socarchive.narod.ru/bibl/polros/Tula/prom-tula.html>
10. FRONTASYEVA M.V., YERMAKOVA Ye.V., STEINNES E. Reliability of Mosses as Biomonitors of Heavy Metal Atmospheric Deposition in Central Russia, *FLNP JINR Annual report*, 1999, p 178-179.
11. FRONTASYEVA M.V., PAVLOV S.S. Analytical Investigations at the IBR-2 Reactor in Dubna, *JINR Preprint*, E14-2000-177, Dubna, 2000.
12. OSTROVNAYA T.M., NEFEDYEVA L.S., NAZAROV V.M., BORZAKOV S.B., STRELKOVA L.P., Software for INAA on the Basis of Relative and Absolute Methods Using Nuclear Data Base, *Activation Analysis in Environment Protection*, D-14-93-325, Dubna, 1993, 319-326.
13. OSTROVNAYA T.M. Table for Identification of Nuclides Formed in Nuclear Reactors, *Preprint JINR Dubna*, 2000, E14-2000-178
14. STEINNES E, BERG T, SJØBAKK TE, UGGERUD H, VADSET M. Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Norway. Nation-wide Survey 2000. Report , State Pollution Control Authority, Oslo 2001, p. 28.

15. RAHN K.A. A Graphical Technique for Determining Major Components in a Mixed Aerosol. I. Descriptive Aspects, *Atmospheric Environment* 33 (1999), 1441-1455
16. RAHN, K.A. A Graphical Technique for Distinguishing Plant Material and Soil from Atmospheric Deposition in Biomonitoring, *Proceedings BioMAP-1997*, Lisboa, Portugal, IAEA-TECDOC-1152, 47-62.
17. ВОЛЮХ А.А. Геохимические исследования городских агломераций, Опыт контроля за загрязнением атмосферного воздуха металлами на городских и фоновых территориях, Минприрода, Москва, 1998, 40-58
18. RAHN K.A. The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosol. *Technical Report*, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, 1976, 265
19. Impacts of Coal-Fired Power Plants on Fish, Wildlife and Their Habitats, *Report*, U.S. Department of the Interior, FWS/OBS-78/29, Mart 1978, 182-183
20. GRAHAM R.C. Data Analysis for the Chemical Sciences. A Guide to Statistical Techniques. New York, VCH, 1993, pp. 536.
21. BERG T., RØYSET O., STEINNES E. and VADSET M. Atmospheric Trace Element Deposition: Principal Component Analysis of ICP-MS Data from Moss Samples, *Environ. Pollut.* 88 (1995), 67-77.
22. SCHAUG J, RAMBÆK, J.P., STEINNES E. and HENRY R.C. Multivariate Analysis of Trace Element Data from Moss Samples Used to Monitor Atmospheric Deposition, *Atmospheric Environment* Vol. 24A, No. 10, (1990), 2625-2631

Получено 5 февраля 2002 г.

Ермакова Е. В., Фронтасьева М. В., Стейннес Э.
Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов
и других элементов на территории Тульской области
с помощью метода мхов-биомониторов

P14-2002-15

Впервые метод мхов-биомониторов в сочетании с нейтронным активационным анализом и атомной абсорбционной спектрометрией был применен для определения атмосферных выпадений элементов в Центральной России на территории Тульской области. Образцы мха собирались в 83 точках в соответствии с установленными правилами пробоотбора в европейских проектах по биомониторингу атмосферных выпадений элементов. Применение метода активации эпителиевыми нейтронами на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ позволило определить 33 элемента (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Hf, Ta, W, Th, U) в широком диапазоне концентраций — от 10000 мкг/г для К до 0,001 мкг/г для Tb и Ta. Cu, Cd и Pb были определены методом племенной атомной абсорбции в Норвежском университете науки и технологии. Применение графической интерпретации данных и факторного анализа позволило выделить растительный, почвенный и антропогенный компонент во мхах, а также определить основные источники загрязнения в Тульской области. Полученные данные можно использовать для построения карт распределения отдельных элементов на исследуемой территории.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2002

Перевод авторов

Ermakova E. V., Frontasyeva M.V., Steinnes E.
Heavy Metals and Trace Elements Atmospheric Deposition Studies
in Tula Region Using Moss Biomonitors Technique

P14-2002-15

For the first time the moss biomonitors technique was used in air pollution studies in Tula Region (Central Russia), applying NAA, AAS. Moss samples were collected at 83 sites in accordance with the sampling strategy adopted in European projects on biomonitoring atmospheric deposition. A wide set of trace elements in mosses was determined. The method of epithermal neutron activation at IBR-2 reactor of FLNP JINR has made it possible to identify 33 elements (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Hf, Ta, W, Th, U) in the large-scale concentration range — from 10000 ppm for K to 0,001 ppm for Tb and Ta. Cu, Cd and Pb were determined by the flame AAS in the Norwegian Institute of Science and Technology. Using the graphical technique and principal component analysis allowed to separate plant, crustal and general pollution components in the moss. The obtained data will be used for constructing coloured maps of the distribution of elements over the investigated territory.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2002

Редактор *М. И. Зарубина*
Макет *Н. А. Киселевой*

ЛР № 020579 от 23.06.97.

Подписано в печать 26.02.2002.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,44. Тираж 290 экз. Заказ № 53148.

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