

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

E18-2008-96

Ю. С. Панкратова, Н. И. Зельниченко, М. В. Фронтасьева, С. С. Павлов

**АТМОСФЕРНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ
УДМУРТСКОЙ РЕСПУБЛИКИ — ОЦЕНКИ НА ОСНОВЕ
АНАЛИЗА МХОВ-БИОМОНИТОРОВ**

Направлено в журнал «Проблемы региональной экологии»

2008

ВВЕДЕНИЕ

Метод мхов-биомониторов уже более 30 лет успешно применяется для изучения состояния атмосферы в странах Западной и Восточной Европы. В России этот метод был использован для изучения атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на Южном Урале, в Тульской обл. и других регионах [1, 2]. В рамках международной программы «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе: оценка на основе анализа мхов-биомониторов» систематически проводится количественная характеристика распределений атмосферных выпадений тяжелых металлов в Европе, определение местонахождения основных источников загрязнений и составление ретроспективной картины изменения состояния атмосферы. Каждые 5 лет под эгидой Комиссии ООН по трансграничному переносу атмосферных выпадений в Европе (UNECE ICP Vegetation) издается Европейский атлас атмосферных выпадений тяжелых металлов [3].

Мхи, ввиду особенностей их строения, эффективно концентрируют макро- и микроэлементы, включая тяжелые металлы, из воздуха и осадков [4].

На территории Удмуртии, отличающейся достаточно высокой степенью антропогенной нагрузки, метод мхов-биомониторов был использован впервые. Наличие большого числа энергоемких предприятий (машиностроительная и металлообрабатывающая промышленность составляет 38,1 % от общего числа предприятий республики [5]), а также объектов по хранению и уничтожению химического оружия определяют актуальность этих исследований.

Целью настоящих исследований было определение уровня атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов на территории Удмуртской Республики, характеристика ареалов воздействия основных источников загрязнения и оценка дальнего переноса поллютантов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробоотбор. Образцы мха *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi* были собраны в 79 точках южной части Удмуртии в летне-осенние периоды 2005–2006 гг. Карта пробоотбора приведена на рис. 1. Пробоотбор проводился по международной методике в соответствии с принципами, описанными в работе [6].

Подготовка проб для анализа. После удаления инородных растительных материалов мох высушивали при комнатной температуре, а затем доводили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 30 °С. Для анализа брали зеленую часть *Pleurozium schreberi* и три молодых сегмента *Hylocomium splendens*, соответствующие трехлетнему приросту. Мох не промывали и не измельчали. Образцы мха массой около 0,3 г упаковывали в полиэтиленовые пакетики для кратковременного облучения и в алюминиевую фольгу для длительного облучения.

Анализ. С помощью инструментального нейтронного активационного анализа (НАА) на реакторе ИБР-2 [7] Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ЛИФ

ОИЯИ, г. Дубна) в каждом образце определили концентрации 36 элементов.

Для определения короткоживущих изотопов элементов Al, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu, In образцы облучали 3–5 мин в канале с плотностью потока нейтронов $0,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Наведенную гамма-активность измеряли в течение 3–5 мин после 5–7 мин выдержки и 10–15 мин после 20 мин выдержки.

Для определения долгоживущих изотопов элементов Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Hf, Ta, W, Au, Th, U образцы облучали около четырех суток в канале реактора с кадмиевым экраном и плотностью потока резонансных нейтронов $1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. После облучения образцы перепаковывали в чистые измерительные контейнеры. Наведенную гамма-активность образцов измеряли в два этапа: спустя 4–5 сут после выгрузки из канала облучения в течение 45 мин и спустя 20 сут в течение 2,5–3 ч.

Для обработки гамма-спектров и расчета концентраций элементов использовали пакет программ, разработанных в ЛИФ ОИЯИ [8].

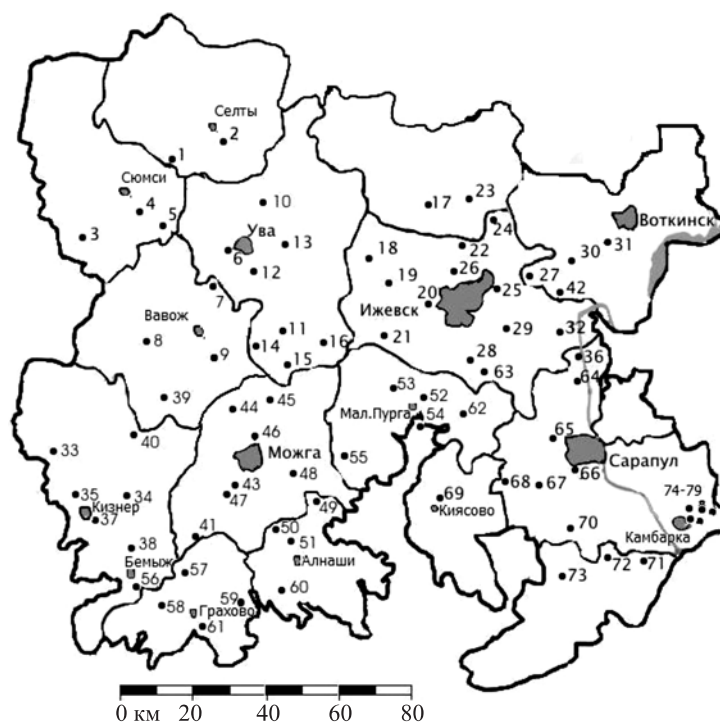


Рис. 1. Карта южной части Удмуртской Республики

Погрешности определения концентраций для большинства элементов находились в пределах 10–15 %, а при концентрации элементов на уровне чувствительности метода — 30 % и более.

Контроль качества аналитических измерений.

Качество анализа проверяли с помощью сертифицированных эталонных материалов IAEA-336 (лишайник, МАГАТЭ), SRM-1575 (иглы сосны, NIST) и IAEA-359 (капуста, МАГАТЭ), навески которых облучали в одинаковых условиях с исследуемыми образцами.

Многомерный статистический анализ.

Для классификации источников загрязнений на исследованной территории применяли факторный анализ. Суть этого метода состоит в объединении сильно коррелирующих между собой переменных в один фактор, при слабой корреляции переменных из разных факторов.

Для интерпретации полученных в настоящей работе данных использовали модифицированный вариант факторного анализа, разработанный на основе ме-

тода Монте-Карло [9, 10], что позволило получить итоговую матрицу факторных нагрузок, не содержащую отрицательных значений (так как количество элемента, выделяемое источником, не может быть отрицательным), а также учесть влияние на нее погрешностей концентраций элементов. Таким образом, данный вариант факторного анализа оказался более корректным по сравнению со стандартными статистическими программами.

Для факторного анализа выбирали те элементы, концентрации которых в каждом образце были выше уровня чувствительности метода НАА для этих элементов.

Графическое представление результатов.

Карты пространственного распределения элементов и факторных нагрузок строили с помощью современных ГИС-технологий (географические информационные системы): при помощи программы GRINVIEW из пакета программ GIS-INTEGRO [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены медианы, минимальные и максимальные значения концентраций элементов (в скобках), обнаруженных во мхах Удмуртии, а также аналогичные данные по Южному Уралу [1] и Тульской обл. [2]. За фоновые значения концентраций каждого

элемента приняты средние арифметические величины для десяти точек с наименьшими концентрациями. Из таблицы видно, что максимальные значения концентраций для V, Cr, Co, Rb, Mo, Sb и Ba превышают фоновые в 10 и более раз; Na, Al, Cl,

Таблица 1. Содержание элементов в образцах мха, мкг/г

Элемент	Удмуртия		Южный Урал	Тульская область
	Концентрация	Фон	Концентрация	Концентрация
Na	260 (145–1210)	160	346 (104–1304)	373 (142–1100)
Al	1140 (470–5135)	600	2300 (810–8877)	2700 (400–31200)
Cl	143 (70–780)	90	250 (55–1114)	540 (113–3800)
K	9600 (5280–20160)	7000	6954 (3011–13260)	10000 (4860–18450)
Ca	4100 (2440–7365)	2700	3972 (1720–13800)	5600 (1150–13600)
Sc	0,2 (0,1–0,9)	0,15	0,53 (0,10–1,78)	0,44 (0,09–3,50)
Ti	155 (50–500)	60	—	—
V	2,6 (1,4–17)	1,6	7,0 (2,0–28,8)	6 (1,4–63)
Cr	6,2 (3–48)	4	11 (1,5–194,3)	4 (0,6–28)
Mn	210 (43–700)	90	285 (59–1402)	240 (35–820)
Fe	890 (380–3545)	480	1689 (335–20730)	1660 (350–19700)
Co	0,4 (0,07–2,13)	0,2	0,57 (0,14–2,75)	0,52 (0,14–2,66)
Ni	4,7 (1–16)	2,5	3,2 (0,41–93,9)	3,2 (0,7–11,7)
Cu	8,5 (3–22)	3,6	22 (3,4–200)	8 (4–36)
Zn	42 (18–115)	26	58 (15–304)	52 (16–105)
As	0,3 (0,1–1,3)	0,2	1,57 (0,37–9,68)	0,4 (0,11–3,0)
Se	0,12 (0,05–0,40)	0,07	0,29 (0,02–2,21)	—
Br	1,8 (0,8–4,6)	1,3	4,3 (0,09–25,40)	2,9 (0,8–13)
Rb	5,3 (2–40)	3,3	10 (2,8–38,6)	12,8 (3,2–36,4)
Sr	22 (10–52)	14	—	25 (7,2–59)
Mo	0,5 (0,2–3)	0,3	—	0,36 (0,12–1,2)
Sb	0,12 (0,04–0,80)	0,08	0,5 (0,08–3,46)	0,13 (0,05–0,70)
I	0,8 (0,3–1,7)	0,55	—	1,45 (0,4–5,2)
Cs	0,12 (0,08–0,25)	0,09	0,21 (0,03–0,61)	0,21 (0,06–1,07)
Ba	58 (14–250)	20	43 (6–129)	41 (10–145)
La	0,6 (0,2–1,8)	0,4	1,3 (0,37–12,58)	2 (0,4–13,2)
Ce	1,0 (0,3–4,0)	0,7	2,7 (0,53–18,10)	3,8 (0,6–27,0)
Sm	0,08 (0,04–0,30)	0,07	—	0,29 (0,05–1,98)
Tb	0,01 (0,004–0,041)	0,01	0,024 (0,004–0,171)	0,042 (0,007–0,317)
Hf	0,2 (0,04–0,7)	0,11	0,21 (0,02–1,78)	0,64 (0,08–5,70)
Ta	0,02 (0,01–0,05)	0,01	0,029 (0,004–0,108)	0,058 (0,008–0,960)
W	0,4 (0,1–3)	0,33	0,23 (0,05–1,27)	0,13 (0,02–2,12)
Th	0,1 (0,1–0,4)	0,09	0,29 (0,05–2,42)	0,49 (0,09–4,93)
U	0,06 (0,02–0,23)	0,03	0,19 (0,05–4,60)	0,15 (0,04–1,38)

Sc, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Se, Ce, Hf, Ta, W и U — от 5 до 10 раз. В сравнении с приведенными регионами во мхах Удмуртии наблюдаются самые высокие концентрации W, Mo и Ba.

Карты пространственного распределения этих элементов приведены на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что атмосферные выпадения W и Mo имеют локальный характер, что свидетельствует о существовании

местного источника загрязнения, тогда как источник Ba, возможно, находится за пределами Удмуртии.

В табл. 2 приведены результаты факторного анализа: значения факторных нагрузок элементов и процент объясненной дисперсии для каждого фактора. Представленные факторы объясняют 72 % полной дисперсии. Также были рассчитаны и гра-

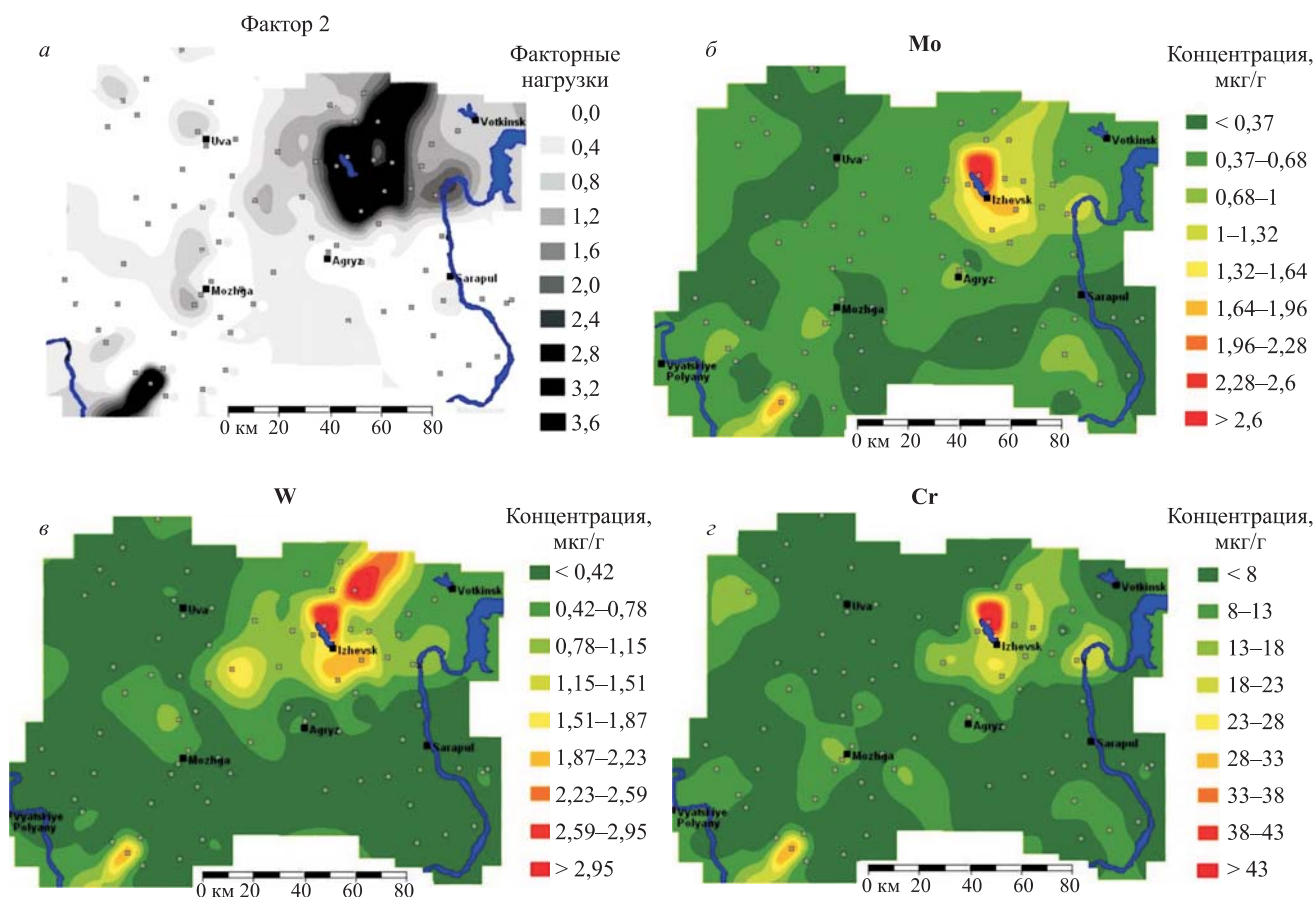


Рис. 2. *a* — общий вклад всех элементов фактора 2; карты пространственного распределения Mo (*б*), W (*в*) и Cr (*з*) в Удмуртии

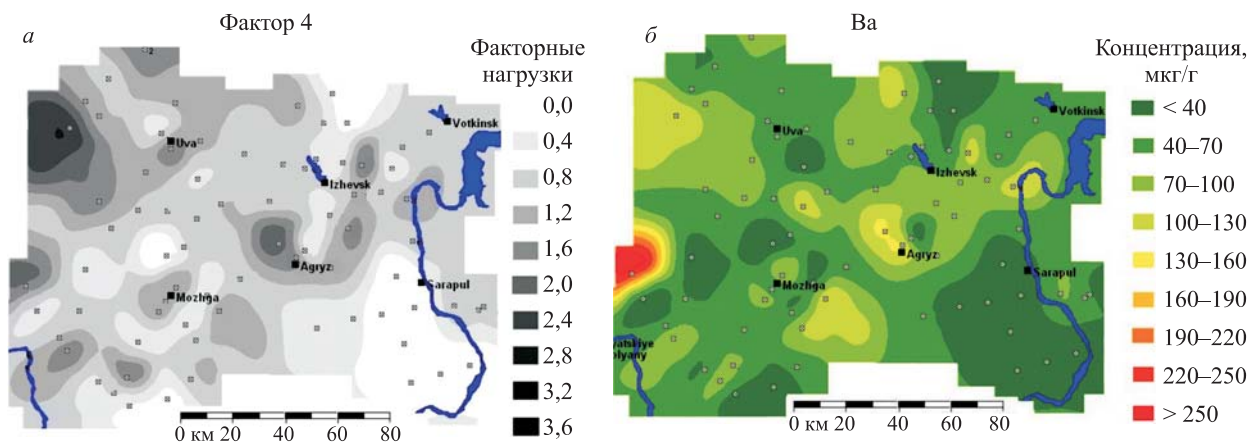


Рис. 3. *a* — общий вклад всех элементов фактора 4; *б* — карта пространственного распределения Ba в Удмуртии

Таблица 2. Значения факторных нагрузок

Элемент	Фактор					
	1	2	3	4	5	6
Na	0,83	0,08	0,15	0,16	0,23	0,10
Al	0,61	0,00	0,12	0,00	0,20	0,64
Cl	0,05	0,00	0,89	0,00	0,19	0,00
K	0,00	0,00	0,79	0,00	0,23	0,01
Ca	0,21	0,03	0,66	0,00	0,00	0,06
Sc	0,81	0,20	0,11	0,23	0,31	0,03
Ti	0,30	0,00	0,11	0,25	0,22	0,49
V	0,56	0,19	0,10	0,00	0,00	0,67
Cr	0,31	0,84	0,01	0,05	0,26	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,31	0,30	0,67
Fe	0,84	0,34	0,09	0,18	0,26	0,11
Co	0,48	0,35	0,00	0,40	0,35	0,31
Ni	0,44	0,08	0,00	0,00	0,33	0,07
Zn	0,00	0,57	0,15	0,64	0,05	0,09
As	0,80	0,15	0,14	0,23	0,00	0,31
Br	0,38	0,00	0,49	0,31	0,00	0,00
Sr	0,19	0,36	0,32	0,64	0,00	0,02
Mo	0,11	0,91	0,01	0,00	0,28	0,00
Sb	0,66	0,50	0,00	0,17	0,00	0,19
I	0,29	0,06	0,29	0,26	0,00	0,22
Cs	0,63	0,13	0,07	0,37	0,21	0,01
Ba	0,00	0,17	0,28	0,78	0,04	0,13
La	0,86	0,00	0,08	0,11	0,26	0,05
Ce	0,81	0,11	0,12	0,17	0,31	0,00
Sm	0,90	0,00	0,18	0,16	0,26	0,09
Tb	0,76	0,11	0,21	0,24	0,23	0,11
Hf	0,64	0,03	0,00	0,06	0,61	0,00
Ta	0,33	0,00	0,00	0,15	0,53	0,00
W	0,00	0,89	0,00	0,00	0,24	0,04
Th	0,83	0,04	0,24	0,22	0,32	0,01
U	0,69	0,03	0,00	0,02	0,29	0,09
Объясненная дисперсия, %	31	11	9	8	7	6

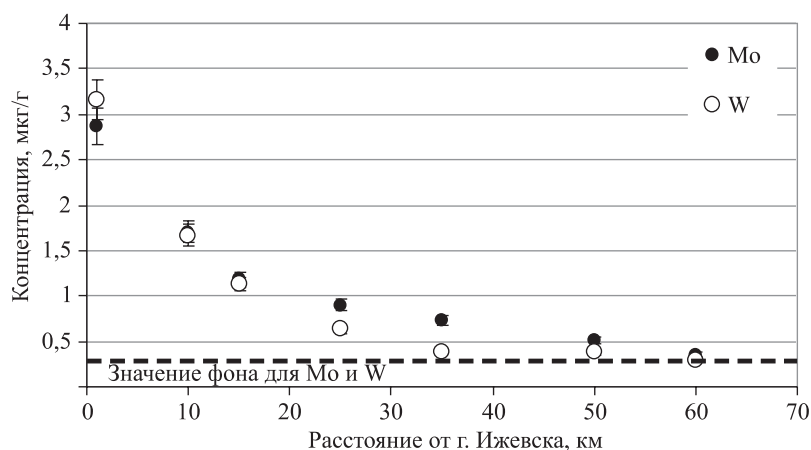


Рис. 4. Градиенты концентраций Мо и W

фически отображены значения факторных нагрузок в каждой точке пробоотбора. Полученные результаты позволяют оценить происхождение каждого фактора и их роль в общем воздействии загрязнений на изучаемый регион.

Фактор 1. Основные компоненты этого фактора (Na, Al, Sc, V, Fe, Co, Ni, As, Sb, Cs, PЗЭ, Hf, Ta, Th, U) ассоциируются с компонентами земной коры во мхах. Наибольший вклад в этот фактор вносят «безлесные» территории. Таким образом, первый фактор можно объяснить поступлением элементов в процессе выветривания поверхностного слоя земной коры и назвать пылевой компонентой во мхах.

Фактор 2 имеет высокие значения факторных нагрузок для Мо, W, Cr, Zn и Sb (в порядке убывания). Значительные концентрации этих элементов характерны для пылевых выбросов машиностроительной и металлообрабатывающей отраслей промышленности [12]. Атмосферные выпадения элементов локализованы в зоне радиусом 40–50 км (рис. 2, 4) вокруг города Ижевска, где сосредоточена большая часть металлургической промышленности Удмуртии.

Фактор 3 представлен Cl, K, Ca и Br. Источниками повышенных концентраций этих элементов являются разработка месторождений нерудных полезных ископаемых (известняк, глинистое сырье, песок) и деятельность предприятий по производству строительных материалов.

Фактор 4 включает в себя Ba, Zn и Sr. Вероятнее всего, повышенное содержание этих элементов в атмосферных выпадениях в западной части республики (рис. 3) объясняется деятельностью Кирово-Чепецкого химического комбината (находящегося за пределами Удмуртии), на котором производятся минеральные удобрения. К аналогичным выводам пришли авторы работы [13], исследуя снежный покров западных районов Удмуртии, в котором обнаружили повышенное содержание Cd, S и N.

Фактор 5 представлен Hf, Ta, Co, Ni, Th, Sc и Mn. Наибольший вклад в этот фактор вносят районы, в которых расположены базы хранения ядерных реакторов и полевые аэродромы сельскохозяйственной авиации.

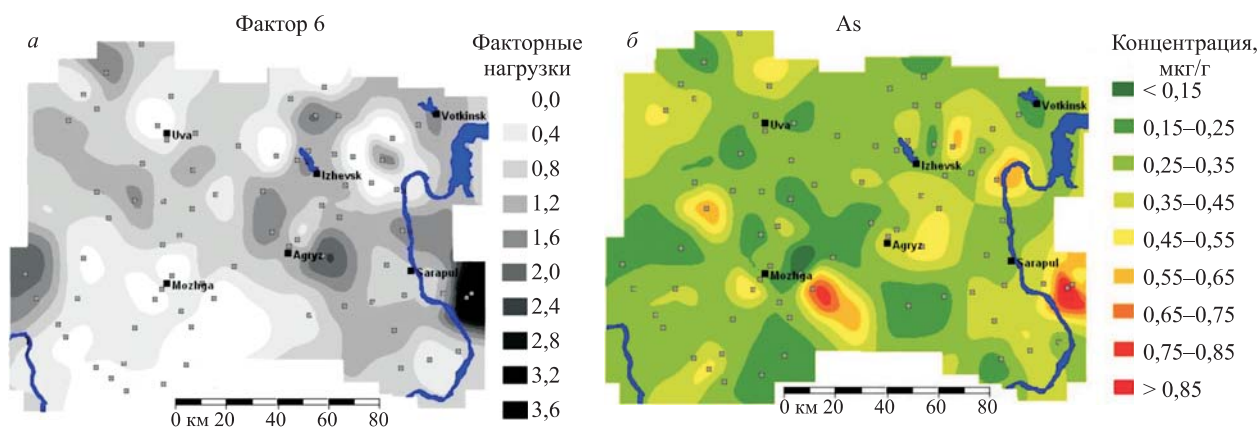


Рис. 5. а — общий вклад всех элементов фактора 6; б — карта пространственного распределения As в Удмуртии



Рис. 6. Градиенты концентраций As и Na

Фактор 6 имеет высокие факторные нагрузки для V, Mn, Al, Ti и As в точках вокруг г. Камбарки (рис. 5). Появление в этом факторе V, Mn, Al и Ti связано, по-видимому, с деятельностью машиностроительных предприятий города. Кроме того, в Камбарке концентрации As и Na имеют самые высокие значения по республике.

Мышьяк входит в состав люизита ($\text{ClCN} = \text{CHAsCl}_2$). Его запасы (6360 т) хранятся на камбарском объекте по хранению боевых отравляющих веществ с 1953 г. [14], а с декабря 2005 г. перерабатываются на объекте по уничтожению химического оружия. Наблюдаемая концентрация натрия в данном районе может быть связана с тем, что в технологии

детоксикации люизита используется гидроксид натрия [15].

На рис. 6 приведены диаграммы концентраций As и Na по мере удаления от объекта по хранению и уничтожению люизита. Из рисунка видно, что максимальные значения концентраций этих элементов наблюдаются в непосредственной близости от объекта и резко уменьшаются по мере удаления от него с выходом на фоновые значения на расстоянии 12–15 км. Несмотря на это, концентрации As во мхах Удмуртии ниже в 7,4 раза, чем во мхах Южного Урала, и в 2,3 раза, чем во мхах Тульской области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение состава и особенностей пространственного распределения атмосферных выпадений с помощью мхов-биоиндикаторов на территории Удмуртской Республики показало наличие очагов повышенных концентраций элементов, характерных для металлургического производства. Полученные результаты также свидетельствуют о возможном дальнем переносе поллютантов от источников, находящихся за пределами республики (фактор 4). Экологическая ситуация на территории вокруг объекта по хранению и уничтоже-

нию химического оружия в Камбарке, по нашим данным, не вызывает опасений.

Результаты работы могут быть использованы заинтересованными организациями для решения задач охраны окружающей среды путем применения научно обоснованной системы мониторинга, выявления новых загрязненных территорий, а также проведения исследований возможного влияния токсичных элементов на здоровье населения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фронтьева М. В., Смирнов Л. И., Стейннес Э., Ляпунов С. М., Черчинцев В. Д. Препринт ОИЯИ Д14-2002-69. Дубна, 2002.
2. Ермакова Е. В., Фронтьева М. В., Стейннес Э. // Экологическая химия. 2004. Т. 13, вып. 3. С. 167–180.
3. Heavy Metals in European Mosses: 2000/2001 survey. UNECE ICP Vegetation, 2003.
4. Berg T., Steinnes E. // Environment Pollution. 1997. V. 98, No 1. P. 61–71.
5. АиФ в Удмуртии. 2006. № 40. <http://www.iddosug.ru/anons/aif/2006/40/aif/php>.

6. Heavy Metals in European Mosses: 2005/2006 Survey: Monitoring Manual. Bangor: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk>.
7. *Frontasyeva M. V., Pavlov S. S.* JINR Preprint E14-2000-177. Dubna, 2000.
8. *Ostrovnaya T. M., Nefedyeva L. S., Nazarov V. M., Borzakov S. B., Strelkova L. P.* // Activation Analysis in Environment Protection. Dubna, 1993. P. 319–326.
9. *Kuik P., Sloof J. E., Wolterbeek H. Th.* // Atmospheric Environment. 1993. V. 27A. P. 1967–1974.
10. *Kuik P., Blaauw M., Sloof J. E., Wolterbeek H. Th.* // Atmospheric Environment. 1993. V. 27A. P. 1975–1983.
11. *Черемисина Е. Н., Липилин А. В., Никитин А. А.* // Геоинформатика. 2000. № 3. С. 32–38.
12. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов: Справочник. М.: Недра, 1996.
13. *Безносков А. И., Башмаков Л. Б., Нелюбин В. Г.* Агроэкологическая оценка территории Удмуртии. Ижевск, 2005.
14. <http://www.vesti.gov-vyatka.ru/>
15. <http://www.chemicaldisarmament.ru/>.

Получено 27 июня 2008 г.