

УДК 582: 581.5: 504.3.054

Т.Н. Отнюкова, А.М. Жижаяев, Н.П. Кутафьева

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ БИОИНДИКАТОРОВ АТМОСФЕРНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
НА ТЕРРИТОРИИ г. КРАСНОЯРСКА**

В статье рассматриваются вопросы элементного состава биоиндикаторов атмосферного загрязнения, в которых речь идет о превышении концентраций в результате влияния естественного геохимического фона и атмосферного загрязнения. Использование различных групп биоиндикаторов позволило наиболее полно выявить причины загрязнения территории г. Красноярск.

Ключевые слова: атмосферное загрязнение, геохимический фон, биоиндикаторы, территория, Красноярск.

T.N. Otnyukova, A.M. Zhizhaev, N.P. Kutafeva

**ELEMENT STRUCTURE OF THE ATMOSPHERIC POLLUTION BIOINDICATORS ON THE KRASNOYARSK
CITY TERRITORY**

The issues of element structure of the atmospheric pollution bioindicators in which the question is concentration excess as a result of influence of natural geochemical background and atmospheric pollution are considered in the article. Use of various bioindicator groups has allowed to reveal the reasons of Krasnoyarsk city territory pollution most completely.

Key words: atmospheric pollution, geochemical background, bioindicators, territory, Krasnoyarsk.

Введение. Элементный состав растений используется в мониторинге атмосферного загрязнения [1]. Выявлены пределы допустимых концентраций различных загрязняющих веществ, установлены пороговые уровни токсичности многих элементов для растений [1, 2].

Настоящие исследования проведены с целью разработки и апробирования методов диагностики атмосферного загрязнения с использованием биологических индикаторов, а также с целью привлечения внимания к проблеме загрязнения территории г. Красноярск и его окрестностей.

Ежегодные государственные доклады о состоянии и охране окружающей среды Красноярского края представляют результаты мониторинга загрязнения атмосферного воздуха, атмосферных осадков, снежного покрова, поверхностных и подземных вод, влияния экологических факторов среды обитания на здоровье населения [3, 4]. К сожалению, мониторинг биологического воздействия загрязнения воздуха на растения не осуществляется.

Цель исследований. Изучить элементный состав различных групп растений, сравнить уровни накопления элементов, выявить возможность использования биоиндикаторов в оценке загрязнения территорий.

Объекты и методы исследований. Исследования проводились в лесопарковой зоне города Красноярск (Академгородок). Объектом исследований явились различные группы растений: деревья (*Abies, Betula, Picea, Pinus*), травянистые растения (*Polygonatum*), мхи (*Orthotrichum, Pylaisia*), лишайники (*Evernia, Flavopunctelia, Parmelia, Ramalina, Usnea*), шляпочные грибы (*Armillaria, Boletus, Paxillus*), грибы-ксилотрофы (*Merulius, Piptoporus, Trametes*).

Для выявления элементного состава очищенные от посторонних примесей и высушенные образцы измельчались до крупности частиц меньше 1 мм и подвергались автоклавному микроволновому вскрытию с помощью системы MWS-2 (Berghof, Германия). Во фторопластовый автоклав DAP-60K (объем 60 мл) помещалась навеска около 0,2 г образца и 8 мл HNO₃ и H₂O₂ в соотношении 1:1. После чего проба герметизировалась и подвергалась трехступенчатому микроволновому вскрытию при 120–200°C: 1-я ступень – при 120°C 10 мин, 2-я – при 180°C 30 мин, 3-ступень – при 200°C 20 мин. Реагентную перекись водорода использовали в виде 36%-го раствора (ГОСТ 177-88). Азотную кислоту квалификации ХЧ подвергали дополнительной очистке перегонкой при температуре ниже точки кипения на установке DuoPur (Milestone, Италия). После завершения вскрытия и охлаждения в течение 20 мин жидкую пробу переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили до метки деионизованной водой ($\Omega=18,2$ Ом), полученной на установке очистки воды Direct-Q3 (Millipore, Франция). Полученные растворы анализировали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500A (Agilent, Япония) с прекалибровкой по тьюновым растворам. Для уменьшения систе-

матической ошибки были заложены холостые опыты без навески твердого материала с добавлением всех реагентов по описанной методике и ИСП-МС анализом. Определение фтора проведено потенциометрическим методом в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Результаты исследований и их обсуждение. Выявлены концентрации 74 элементов в растениях, результаты представлены в сравнении с кларками земной коры (табл.). По уровню накопления элементов выделяются три группы биоиндикаторов: 1 – кора деревьев, эпифитные мхи и лишайники; 2 – хвоя деревьев и травянистые растения; 3 – грибы.

В запыленной коре березы, эпифитных мхах и лишайниках высоки концентрации более чем 50 элементов, концентрации элементов выше кларков [5] – в 5–50 раз (Na, Al, Si, Ti, Fe) и более (табл.). Так как в многолетнюю толстую кору деревьев элементы не могут поступать непосредственно из почвы, то отсюда следует, что их высокое содержание обусловлено исключительно перехватом и осаждением загрязняющих частиц из атмосферного воздуха. Загрязнение атмосферы г. Красноярск очень высоко [3, 4]. Как показывают настоящие результаты (табл.), в пылевых накоплениях коры деревьев обнаружено большое количество редких и редкоземельных элементов (Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Pd, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, W). Их суммарные концентрации составляют 20,8 мг/кг, что сопоставимо с уровнем накопления в районе исследований тяжелых токсических элементов (23,1 мг/кг) (табл.). Литературные источники по группе редкоземельных элементов для зарубежных территорий многочисленны [2, 6, 7], для территории России единичны [8].

Из тяжелых токсических элементов (Cr, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Sn, Au, Hg, Pb, Bi) в запыленной коре и эпифитах в значительном количестве выявлены $Pb > Cr > As > Ag > Sn > Sb > Bi > Hg > Au$ (табл.). Большинство микроэлементов (Li, Be, Na, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, I, Cs, Ba) преобладают в пыли коры и эпифитах (за исключением B, Se, Rb, Sr). Макроэлементы (Al, Si, Fe) в максимальных концентрациях обнаружены в пыли, а биогенные макроэлементы (Mg, P, S, K, Ca) в тканях хвои и травянистых растений. Кроме того, в травянистых растениях выявлены высокие концентрации Mo (табл.).

Грибы свидетельствуют о загрязнении почв Cd, а также о поступлении из почвы Rb и Pt (табл.), что согласуется с литературными данными, которые показывают, что макромицеты накапливают в большом количестве токсичный Cd [9, 10] и сравнительно безопасный Rb [11, 12].

Элементный состав (мг/кг) индикаторных групп растений г. Красноярск (Академгородок)

Элемент	Кора березы с пылевыми накоплениями (n = 4)	Эпифитные мхи (n = 4)	Эпифитные лишайники (n = 11)	Хвойные деревья (n = 19)	Травянистые растения (n = 11)	Шляпочные и трутовые грибы (n = 26)	Кларки элементов, мг/кг [5]
1	4	5	6	2	3	7	8
Li	1,29±0,476	0,509±0,098	0,372±0,153	0,150±0,024	0,093±0,024	0,052±0,045	0,018
Be	0,111±0,042	0,072±0,012	0,031±0,010	н.о.	Следы	Следы	0,002
B	3,04±1,38	5,69±0,973	1,30±0,221	18,1±2,56	12,5±1,47	1,46±0,430	0,009
F*	–	–	–	138(80–196)	–	80(74–86)	0,544
Na	120±68,2	22,7±9,02	33,3±11,0	52,2±10,2	37,1±7,83	57,8±20,5	22,7
Mg	946±321	829±251	343±66,0	414±193	1955±172	419±49,1	27,6
Al	2625±509	765±236	770±214	99,6±47,3	114±30,3	223±137	83
Si	1842±198	1436±43,9	1367±126	1137±186	294±60,5	293±41,2	272
P	276±81,6	341±125	798±224	1335±226	1701±168	1499±173	1,12
S	1186±401	930±73,5	788±114	942±120	1407±123	1814±328	0,34
Cl	1232±998	883±615	595±235	912±136	5401±1163	3239±1062,	0,126
K	983±199	1146±20,9	803±82,8	2605±421	7907±1339	8522±996	18,4
Ca	2185±540	2121±32,0	2582±583	5099±788	5005±636	179±47,1	46,6
Sc	1,63±0,377	0,914±0,114	0,790±0,133	0,395±0,068	0,078±0,019	0,070±0,013	0,025
Ti	115±58,6	59,2±16,3	61,7±19,8	13,1±1,54	9,43±2,26	7,85±1,24	6,3
V	8,71±3,06	3,84±0,830	2,91±0,994	0,588±0,077	0,327±0,091	0,291±0,060	0,136
Cr	7,92±3,28	2,82±0,645	2,82±0,999	1,74±0,378	0,598±0,152	1,30±0,275	0,122
Mn	75,3±28,1	62,3±10,8	40,0±11,3	24,2±4,12	27,5±3,29	7,41±0,739	1,06
Fe	2843±927	1030±2963	1332±348	391±51,2	186±30,0	114±21,0	62
Co	1,77±0,633	1,31±0,202	0,685±0,197	0,379±0,193	0,088±0,026	0,270±0,063	0,029
Ni	7,10±3,00	3,64±1,20	3,00±0,763	1,48±0,329	0,792±0,135	1,14±0,205	0,099

1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	13,5±2,40	7,15±1,53	5,42±0,817	2,49±0,353	3,16±0,265	10,7±2,01	0,068
Zn	31,4±9,14	36,1±2,44	18,9±2,29	21,6±4,33	7,88±0,698	24,7±4,76	0,078
Ga	5,44±1,73	4,79±0,671	2,24±0,480	4,01±0,709	2,25±0,337	0,247±0,051	0,019
Ge	1,79±0,856	0,628±0,155	0,481±0,150	0,092±0,044	0,042±0,003	0,134±0,036	0,0015
As	1,56±0,594	0,697±0,257	0,694±0,099	0,212±0,038	0,230±0,098	0,138±0,031	0,0018
Br	32,6±24,9	16,5±10,8	7,38±2,59	6,17±1,15	9,68±1,97	7,43±0,749	0,0026
Se	1,00±0,934	0,415±0,266	0,787±0,295	2,17±0,428	0,234±0,114	1,24±0,368	0,00005
Rb	4,02±1,08	1,57±0,310	7,91±0,331	1,78±0,650	2,18±0,467	27,3±6,24	0,078
Sr	37,5±10,3	33,9±9,23	26,4±3,74	42,2±6,71	62,3±8,49	2,40±0,711	0,384
Y	1,27±0,381	0,767±0,222	0,533±0,111	0,086±0,012	0,072±0,020	0,043±0,011	0,031
Zr	1,39±0,385	0,629±0,123	0,559±0,102	0,176±0,022	0,169±0,041	0,115±0,037	0,16
Nb	0,245±0,073	0,131±0,019	0,095±0,028	0,018±0,003	0,022±0,006	0,014±0,003	0,02
Mo	0,254±0,110	0,149±0,048	0,108±0,025	0,117±0,028	0,409±0,048	0,117±0,022	0,0012
Ru	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,0000001
Rh	н.о.	н.о.	н.о.	Следы	Следы	Следы	0,0000001
Pd	0,198±0,086	0,171±0,050	0,115±0,028	0,159±0,029	0,100±0,027	0,093±0,027	0,000015
Ag	0,983±0,016	н.о.	0,043±0,007	0,017±0,003		0,322±0,111	0,00008
Cd	0,135±0,031	0,192±0,022	0,097±0,015	н.о.	Следы	0,620±0,286	0,00016
In	0,007±0,003	Следы	Следы	н.о.	н.о.	н.о.	0,00024
Sn	0,257±0,058	0,184±0,031	0,122±0,021	0,087±0,007	0,047±0,014	0,222±0,200	0,0021
Sb	0,205±0,084	0,138±0,048	0,131±0,077	0,065±0,009	0,028±0,007	0,009±0,003	0,0002
Te	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,000002
I	1,51±0,325	1,32±0,283	0,920±0,149	0,370±0,051	0,470±0,131	0,127±0,021	0,00046
Cs	0,406±0,132	0,137±0,037	0,140±0,044	0,044±0,008	Следы	0,042±0,014	0,0026
Ba	54,8±17,6	55,9±8,09	24,9±5,47	46,6±7,61	32,7±4,81	2,06±0,501	0,39
La	2,27±0,694	1,05±0,241	0,883±0,225	0,135±0,017	0,333±0,119	0,940±0,024	0,035
Ce	4,25±1,35	1,91±0,508	1,61±0,437	0,242±0,035	0,220±0,061	0,167±0,045	0,066
Pr	0,501±0,159	0,205±0,053	0,184±0,050	0,019±0,004	0,014±0,006	0,017±0,005	0,0091
Nd	1,76±0,562	0,783±0,188	0,672±0,166	0,072±0,016	0,055±0,023	0,063±0,019	<0,009
Sm	0,278±0,121	0,169±0,061	0,311±0,031	0,022±0,006	0,011±0,004	0,012±0,003	<0,009
Eu	0,102±0,033	0,046±0,009	0,039±0,010	0,014±0,002	Следы	н.о.	0,0021
Gd	0,356±0,110	0,156±0,040	0,133±0,036	0,016±0,004	Следы	Следы	<0,009
Tb	0,041±0,014	0,019±0,003	0,016±0,003	н.о.	н.о.	н.о.	0,0012
Dy	0,246±0,014	0,112±0,030	0,092±0,023	0,012±0,003	Следы	Следы	<0,009
Ho	0,046±0,014	0,024±0,005	0,018±0,004	Следы	н.о.	н.о.	0,0014
Er	0,127±0,039	0,059±0,016	0,049±0,012	Следы	Следы	Следы	<0,009
Tm	0,013±0,004	Следы	Следы	н.о.	н.о.	н.о.	<0,009
Yb	0,107±0,031	0,043±0,016	0,046±0,011	н.о.	Следы	Следы	<0,009
Lu	0,013±0,005	Следы	Следы	н.о.	н.о.	н.о.	<0,009
Hf	0,029±0,007	0,014±0,002	0,013±0,003	н.о.	Следы	н.о.	0,0026
Ta	н.о.	н.о.	Следы	н.о.	н.о.	н.о.	0,0017
W	0,272±0,031	0,126±0,067	0,102±0,033	0,039±0,608	0,072±0,016	0,017±0,004	0,0012
Re	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,0000007
Os	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,000005
Ir	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,000001
Pt	н.о.	н.о.	н.о.	0,033±0,014	0,041±0,011	0,109±0,037	0,00001
Au	0,058±0,051	0,018±0,005	0,014±0,006	0,018±0,003	0,137±0,049	0,042±0,022	0,00000004
Hg	0,072±0,031	0,043±0,014	0,033±0,011	н.о.	0,013±0,004	0,043±0,030	0,00008
Tl	0,054±0,015	0,027±0,009	0,022±0,005	0,014±0,005	Следы	Следы	0,0007
Pb	12,8±3,04	6,48±2,51	7,03±1,27	1,07±0,166	0,748±0,265	0,363±0,153	0,013
Bi	0,079±0,028	0,046±0,011	0,033±0,007	0,011±0,003	0,037±0,021	0,072±0,070	0,000008
Th	0,517±0,173	0,211±0,030	0,158±0,047	0,029±0,005	0,025±0,008	0,018±0,007	0,0081
U	0,171±0,058	0,091±0,017	0,061±0,014	0,012±0,004	0,017±0,004	Следы	0,0023

Примечание. Условные обозначения: n – количество определений элементного состава; н.о. – показатель ниже предела обнаружения; (–) – нет данных; (*) – для фтора n = 2; жирным шрифтом выделены максимальные концентрации.

Во всех исследованных образцах наземных биоиндикаторов (хвоя и грибы) в очень высоких концентрациях присутствует F.

Заключение. В мониторинге атмосферного загрязнения при интерпретации результатов элементного анализа растений всегда возникает вопрос, является ли превышение концентраций результатом влияния естественного геохимического фона или атмосферного загрязнения. Как правило, исследователи выбирают несколько индикаторных видов (напочвенные мхи и лишайники, хвоя и листья деревьев, травянистые растения и кустарнички) [13]. Преимущество настоящей работы заключается в том, что выбран более широкий спектр индикаторов. Среди них грибы индицируют поступление элементов из почвы (субстрата), в то время как запыленная многолетняя кора деревьев, а также растущие на коре эпифитные мхи и лишайники, свидетельствуют о перехвате и осаждении элементов исключительно из атмосферы. Под влиянием токсических загрязнителей хвоя и листья деревьев, травянистые растения, а также лишайники, морфологически изменяются.

Таким образом, использование различных групп биоиндикаторов позволяет наиболее полно выявить загрязнение территории.

Литература

1. Загрязнение воздуха и жизнь растений / под ред. М. Трешоу. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 535 с.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in Soils and plants. – Boca-Raton; London; New-York; Washington: CRC Press, 2001. – 403 p.
3. О состоянии и охране окружающей среды Красноярского края в 2008 г. / под ред. Д.В. Варфоломеева. – Красноярск, 2009. – 226 с.
4. О состоянии и охране окружающей среды Красноярского края в 2006 г. / под ред. Д.В. Варфоломеева. – Красноярск, 2007. – 232 с.
5. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2008. – 1277 с.
6. Assessment of atmospheric heavy metal deposition of the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens / L.K. Boamponsem, J.I. Adam, S.B. Dampare [at el.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B). – 2010. – Vol. 268. – P. 1492–1501.
7. Chaffee M.A., Berry K.H. Abundance and distribution of selected elements in soils, stream sediments, and selected forage plants from desert tortoise habitats in the Mojave and Colorado deserts, USA // Journal of Arid Environments. – 2006. – Vol. 67. – P. 35–87.
8. Lichen biomonitoring near Karabash smelter town, Ural Mountains, Russia, one of the most polluted areas in the world / O.W. Purvis, P.J. Chimonides, G.C. Jones [at el.] // Proceedings of the Royal Society of London (B). – 2004. – Vol. 271. – P. 221–226.
9. Kalač P. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000–2009 // Food Chemistry. – 2010. – Vol. 122. – P. 2–15.
10. Kalač P., Svoboda L., Havlíčková B. Content of detrimental metals mercury, cadmium and lead in wild growing edible mushrooms: a review // Energy Education Science and Technology. – 2004. – Vol. 13(1). – P. 31–38.
11. Uptake of elements by fungi in the Forsmark area / K.J. Johanson, I. Nikolova, A.F.S. Taylor [at el.]. – Stockholm: TR-04-06, 2006. – 86 p.
12. Accumulation of potassium, rubidium and caesium 135Cs and 137Cs) in various fractions of soil and fungi in a Swedish forest / M. Vinichuk, A.F.S. Taylor, K. Rosen [at el.] // Science of the Total Environment. – 2010. – Vol. 408. – P. 2543–2548.
13. Element accumulation in boreal bryophytes, lichens and vascular plants exposed to heavy metal and sulphur deposition in Finland / M. Salemaa, J. Derome, H.-S. Helmisaari [at el.] // Science of the Total Environment. – 2004. – Vol. 324. – P. 141–160.

