



УДК 504.054

Ю. В. Королева, И. А. Пухлова

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О БИОКОНЦЕНТРИРОВАНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРРИТОРИИ БАЛТИЙСКОГО РЕГИОНА

*Рассмотрены особенности накопления тяжелых металлов покровообразующими видами мхов на территории Калининградской области. В результате сопряженного анализа выявлены закономерности накопления в зависимости от количества атмосферных осадков. На основе вычисленных индексов концентрирования тяжелых металлов составлена типология стран Балтийского региона по степени загрязнения.*

*This article focuses on the features of heavy metal (HM) accumulation in carpet-floor species of mosses in the Kaliningrad region. A cross-spectrum analysis helped identify the patterns of HM accumulation depending on the amount of atmospheric precipitation. The authors calculated the indexes of HM concentration, which underlies the offered classification of the Baltic region countries by in the level of pollution.*

**Ключевые слова:** мхи, тяжелые металлы, атмосферные осадки, трансграничный перенос, индекс загрязнения.

**Key words:** mosses, heavy metals, atmospheric precipitation, transboundary transport, pollution index.

Предотвращение загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами — важная задача, отдельные аспекты которой находятся в поле зрения различных международных и российских организаций. В рамках конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния осуществляется сбор данных о выбросах, измерение количества загрязняющих веществ в воздухе и осадках, моделирование атмосферного переноса и выпадений загрязнителей воздуха (совместная программа наблюдений и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих веществ в Европе — ЕМЕП). Сеть мониторинга тяжелых металлов ЕМЕП насчитывает 65 измерительных станций, из которых 29 измеряют концентрации тяжелых металлов как в воздухе, так и в осадках. Однако станции мониторинга неравномерно распределены по территории Европы: измерения практически отсутствуют в ее южной и восточной частях [1].

Изучение химического состава покровообразующих видов мхов применяется для оценки степени загрязнения экосистем атмосферными выпадениями металлов (международная совместная программа по воздействию загрязнения воздуха на естественную растительность и сельскохозяйственные культуры — ICP-Vegetation). В ходе проводимого мониторинга изучается содержание в растительности десяти тяжелых металлов (ТМ) — мышьяка, кадмия, хрома, меди, железа, свинца, ртути, никеля, ванадия и цинка [2].



Основная цель данного исследования — оценка уровня загрязнения территории стран Балтийского региона (в том числе Калининградской области) тяжелыми металлами на основе биоиндикационных данных.

### Методика исследования

Мониторинг атмосферных выпадений ТМ с применением покрово-образующих мхов осуществляется в Калининградской области с 1994 г. Повторяемость таких исследований — каждые пять лет.

Пробы мхов (трехлетний годовой прирост растения) отбирали на открытых лесных полянах не менее чем в 300 м от автотрасс, 100 м от жилых строений и 5 м от крон деревьев согласно ранее разработанной мониторинговой сети. Мхи подвергались мокрой минерализации в азотной кислоте, содержание тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [3]. При отборе проб предпочтение отдают наиболее распространенным видам [4–6]. В настоящем исследовании оценка загрязнения территории Балтийского региона атмосферными выпадениями ТМ осуществлялась на основе одномоментного сбора мха вида *Pleurosium schreberi* (Mitten, 1869).

Пространственная интерполяция данных о величине содержания ТМ во мхах и количества атмосферных осадков выполнена на основе полученных корреляционных зависимостей в несколько этапов. На первом этапе с использованием ландшафтного подхода составлены карты содержания ТМ в покровообразующих мхах лесных экосистем. На этих картах методом «калькирования» проведена экстраполяция данных о количестве атмосферных осадков, осредненных по квадратам. В указанном случае были использованы ячейки — квадраты со стороной 9 км, координаты узлов которых совпадают с координатами сетки GRID.

### Результаты исследования

В результате химического анализа получены данные о содержании ТМ во мхе *P. schreberi* за период с 1994 по 2005 г. (табл. 1).

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в *Pleurosium schreberi*, мкг/г

Год отбора	Медианное								
	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Pb	Ag	Cr	Cd
1994	5,26	37	—	530	1,85	8,05	—	1,58	0,29
1999	4,44	33	198	341	5,81	7,65	0,45	0,68	0,22
2000	5,03	29	256	192	4,11	13,5	0,13	0,14	0,12
2005	9,59	36	139	220	3,55	4,63	0,04	0,99	0,21

При сравнении накопления ТМ мхами учитывались условия увлажнения территории. Количество осадков в изучаемый период существенно различалось. Например, годовая сумма выпавших атмосферных осадков в 2000 г. на территории Калининградской области составила 550–600 мм (70–75 % от нормы), что характеризует год как аномально



сухой. В 1994, 1999 и 2005 гг. годовое количество выпавших осадков было близко к среднемноголетним значениям (750–800 мм).

В результате сопряженного анализа выявлены закономерности в накоплении ТМ мхами в зависимости от количества выпавших осадков. Динамика содержания ТМ во мхах за 10 лет с 1994 по 2005 г. очевидна для ряда элементов, таких, как медь (увеличение почти в 2 раза) и свинец (уменьшение в 2 раза) (табл. 1). Повышение уровня свинца в 2000 г. по сравнению с 1999 г. и понижение содержания кадмия в те же годы обусловлено, вероятно, метеорологическими условиями, точнее количеством осадков. В сухой 2000 г. наибольшее значение приобрели локальные источники загрязнения территории свинцом, малое количество осадков не способствовало выщелачиванию свинца из растительных остатков.

При сопоставлении использовались экспериментальные результаты нескольких лет (1994–2005 гг.). В исследовании применены данные о количестве осадков за многолетний период. Изучение зависимостей содержания ТМ во мхах ( $Y$ , мкг/г) от количества атмосферных осадков ( $X$ , мм) показывает их закономерное изменение (табл. 2). Накопление мхами ряда элементов, таких, как хром, свинец, никель, серебро, медь можно описать линейным уравнением, а содержание цинка, марганца и железа подчиняется полиномиальной зависимости.

Таблица 2

**Зависимость содержания ТМ во мхах (мкг/г)  
от количества атмосферных осадков (мм)**

ТМ	Уравнение регрессии $Y = a + bX$	Коэффициент корреляции $r$
Cr	$Y = -0,090 + 0,003X$	0,97
Pb	$Y = -4,66 + 0,02X$	0,80
Ni	$Y = 1,040 + 0,004X$	0,77
Ag	$Y = -1,220 + 0,003X$	0,73
V	$Y = 0,507 + 0,005X$	0,45
Cd	$Y = 0,6000 - 0,0004X$	0,62
Cu	$Y = 9,620 - 0,0065X$	0,99

### Обсуждение результатов

Сокращение выбросов в Европе в последнее десятилетие привело к снижению выпадений ТМ на большей части ее территории. Менее существенное снижение выпадений по сравнению с сокращением антропогенных выбросов обусловлено влиянием реэмиссии, природных, а также глобальных источников ТМ. Анализ карт атмосферных выпадений соответствующих металлов 1994–2005 гг. показывает высокую неоднородность пространственного распределения уровней загрязнения окружающей среды ТМ [7]. Интенсивность концентрирования ТМ мхами в различных частях Европы может отличаться более чем на порядок величины. Причина тому — неравномерное сокращение выбросов ТМ в различных странах Европы, приводящее к увеличению роли трансграничного переноса для стран со значительными сокращениями выбросов. По данным метеорологического синтезирующего центра «Восток» (МСЦ-В), самые высокие абсолютные



значения трансграничного переноса характерны для стран, обладающих большой территорией, а также стран, граничащих с мощными источниками эмиссии. Атмосферные выпадения загрязнителей первого приоритета (Pb, Cd) с 1990 по 2006 г. уменьшились, что обусловлено снижением выбросов в Европе свинца в среднем на 88 %, кадмия — на 50 %. Наибольшее сокращение выбросов за этот период отмечается в Литве (свинца — более чем на 80 %, кадмия — около 90 %). В Польше сокращение выбросов по свинцу составило около 60 %, кадмия — приблизительно на 50 %. Самое незначительное уменьшение эмиссии отмечено в Латвии: выбросы свинца сократились примерно на 15 %, кадмия — на 60 % [1].

По данным о содержании ТМ во мхах [7] рассчитаны индексы концентрирования, для вычисления которых использовали формулу

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\Phi}}}{n},$$

где  $C_i$  — содержание  $i$ -металла;  $C_{\Phi}$  — содержание  $i$ -металла на фоновой территории;  $n$  — число определяемых компонентов (ТМ).

Для оценки уровня загрязнения территории стран и выявления пространственных трендов атмосферных выпадений ТМ сопоставили содержание микроэлементов во мхах Балтийского региона и граничащих с ним стран — Бельгии, Австрии, Словакии, Чехии и Беларуси. На территории Ленинградской области, в приморской ее части в 2005 г. изучение атмосферных выпадений ТМ не проводилось. В качестве фоновых значений приняли концентрации ТМ во мхах на территории Швеции, где в 2005 г. содержание большинства из изученных металлов (исключение — Cd) во мхах было наименьшим (индекс равен 1). Вторая группа стран — с индексом концентрирования от 1 до 2. Содержание ТМ во мхах незначительно выше фона. Индекс концентрирования от 2 до 3 характеризует третью группу стран. Территории государств с индексом от 3 и выше формируют четвертую группу (рис. 1).

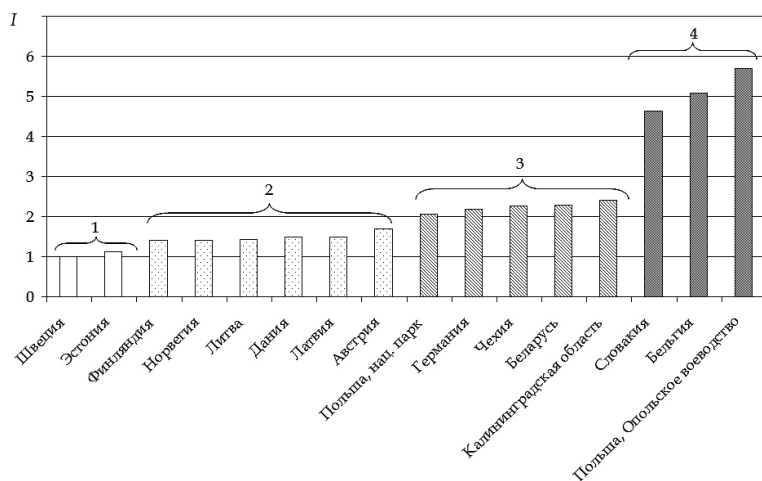


Рис. 1. Индексы концентрирования ТМ мхами на территориях стран Европы



Прслежена отчетливая тенденция уменьшения загрязнения в северном направлении. Более высокий уровень содержания ТМ в Норвегии и Финляндии по сравнению со Швецией, вероятно, обусловлен трансграничным переносом из Европы. Высокое содержание ТМ, в частности хрома и мышьяка, приходится на южную часть Польши (Опольское воеводство), уровень загрязняющих веществ в национальных парках несколько ниже. Это обстоятельство повлияло на в целом достаточно низкий уровень загрязнения. В зависимости от величины индексов концентрирования выделены типы территорий стран Балтийского региона по уровню накопления ТМ покровообразующими видами мхов (рис. 2).

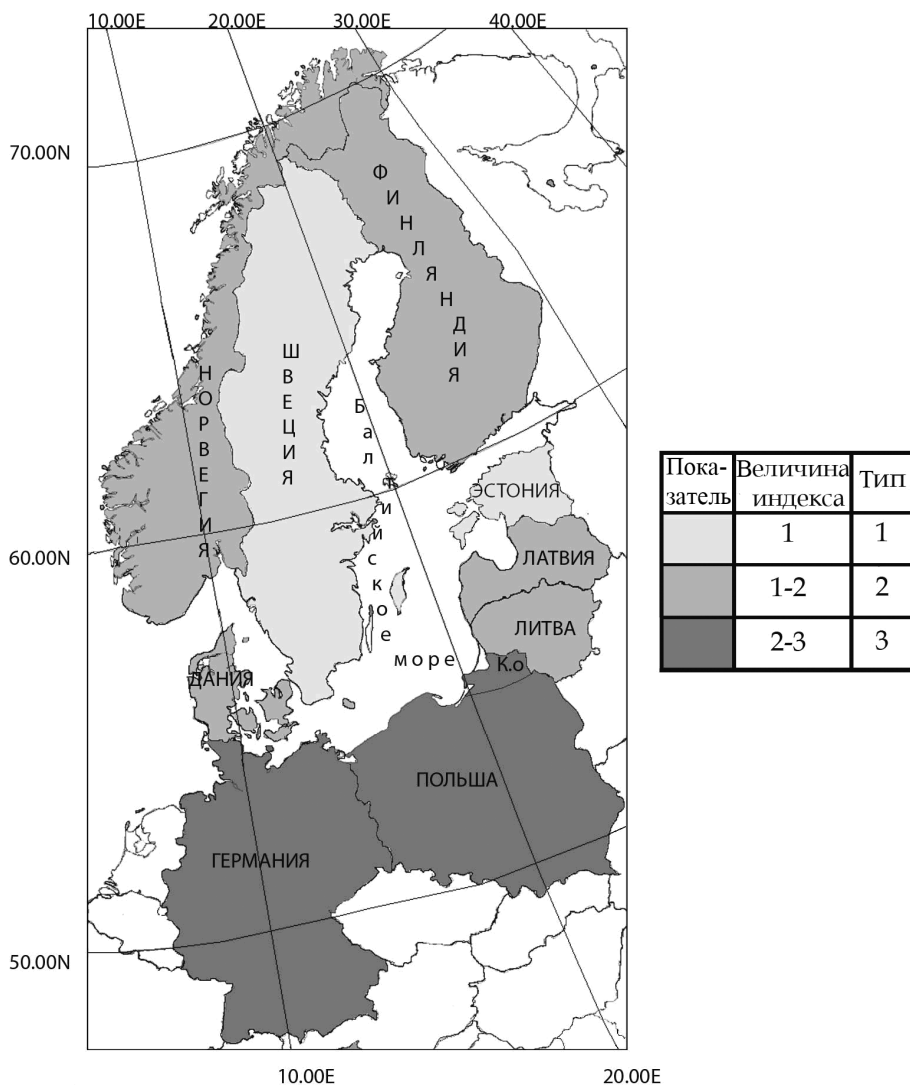


Рис. 2. Типология стран Балтийского региона по величине индекса концентрирования ТМ покровообразующими видами мхов



Применение моховой техники для изучения пространственных и временных трендов выпадения ТМ в странах Европы показало наличие высоких концентраций в странах Восточной Европы и Бельгии. В среднем же содержание мышьяка, кадмия, железа, свинца и ванадия за период с 1990 по 2005 гг. снизилось на 45–72 %; меди, никеля и цинка — на 20–30 %; хрома на 2 % и ртути — на 12 % по сравнению с 1995 г. [8].

Для Калининградской области, которая расположена в зоне сильной циклонической деятельности с частой повторяемостью воздушных масс, поступающих по западным траекториям, уровень концентрации загрязняющих веществ формируется под воздействием трансграничного переноса, главным образом из Польши и Германии. Преобладает западное направление переноса, наиболее активное в зимний период. Высокий уровень выпадения загрязняющих веществ определяет необходимость учета переноса примесей при оценке тенденций изменений и прогнозировании загрязнений.

Уровни содержания ТМ во мхах Калининградской области по большинству изученных металлов сопоставимы с аналогичными данными из соседних государств: Литвы, Латвии, Польши, Германии [8] (рис. 3).

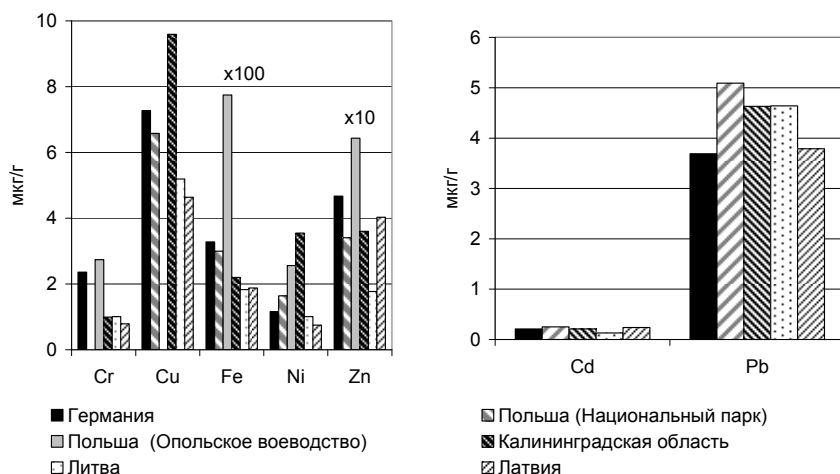


Рис. 3. Содержание тяжелых металлов во мхах некоторых регионов Европы в 2005 г.

Влияние трансграничного переноса сказывается на уровне накопления ТМ (в частности, свинца и кадмия) мхами Калининградской области, где наиболее загрязнены западная, юго-западная и южная части. Выраженная особенность загрязнения характерна для всего изучаемого периода с 1994 по 2005 гг.

По данным о содержании ТМ в воздухе и атмосферных осадках, полученным на измерительных станциях в Литве и Польше (наиболее близко расположенных к границе Калининградской области) [1], концентрация кадмия уменьшается в северном направлении в обеих фазах. Градиент изменения содержания свинца в атмосферных осадках такой закономерности не имеет (табл. 3).



Содержание свинца и кадмия в воздухе и атмосферных осадках

Металл	Польша		Литва	
	В воздухе, нг/м <sup>3</sup>	В атмосферных осадках, мкг/л	В воздухе, нг/м <sup>3</sup>	В атмосферных осадках, мкг/л
Pb	8–10	1–1,5	6–8	Более 3
Cd	свыше 0,3	0,08–0,16	0,16–0,22	0,06–0,08

Такие же закономерности проявляются и в концентрировании свинца и кадмия мхами. Так, в северной части Калининградской области, в Славском районе, содержание свинца в среднем составляет 3 мкг/г, кадмия – 0,25 мкг/г, а в южной приграничной с Польшей части (Нестеровский и Озерский районы) – 5–6 мкг Pb/г и 0,15–0,16 мкг Cd/г. Концентрация свинца и кадмия в покровообразующих видах мхов, собранных на территории области, коррелирует с содержанием ТМ в атмосферных выпадениях, при переходе к абсолютным показателям (с помощью корреляционных зависимостей) [9] количество металла, осевшего на территорию области, практически совпадает с данными модельных расчетов [1; 10].

105

### Заключение

В результате выполненного исследования, основанного на одномоментном сборе и анализе покровообразующих видов мхов, очевидно, что снижение промышленных выбросов в атмосферу приводит к уменьшению атмосферных выпадений ТМ в Европе в целом и способствует снижению вклада трансграничного переноса в северном и северо-восточном направлениях.

Содержание ТМ во мхах Калининградской области обусловлено влиянием развитых в промышленном отношении государств Европы, а именно Польши и Германии. Общеευропейская тенденция к уменьшению атмосферных выпадений ТМ имеет место и на территории Калининградской области.

Влияние климатических и географических факторов сказывается на накоплении ТМ мхами, что в итоге определило более низкий уровень содержания поллютантов в Балтийском регионе. Зависимость между количеством атмосферных осадков и накоплением мхами ТМ для ряда элементов подчиняется линейной зависимости и обуславливает возможность прогнозирования загрязнения территории.

Реализация проекта на территории Калининградской области может стать частью общеевропейского мониторинга трансграничного загрязнения атмосферными выпадениями ТМ в государствах Балтии, и особенно на территориях, подверженных сильному трансграничному воздействию загрязняющих веществ, к которым относится Калининградская область.



## Список литературы

1. *Ilyin I., Rozovskaya O., Travnikov O.* Heavy metals: transboundary pollution of the environment EMEP status report 2/2008 : [сайт МСЦ-Восток]. URL: <http://www.msceast.org/publications.html> (дата обращения: 10.01.2011).
2. *Harmens H., Mills G., Hayes F. et al.* Air pollution and vegetation ICP Vegetation : annual report – 2009/10. Bangor, 2010 : [site ICP Vegetation]. URL: <http://icp-vegetation.ceh.ac.uk/publications/annual.html> (дата обращения: 10.01.2011).
3. *Руководство* ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу / пер. с англ. ; под ред. А.Г. Рябошапко. Kjeller, 2001 : [site of NILU]. URL: <http://tarantula.nilu.no/projects/ccs/manual/index.html> (дата обращения: 10.01.2011).
4. *Steinnes E.* A Critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals // *Sci. total environ.* №160/161. 1995. P. 243 – 249.
5. *Gjengedal E., Steinnes E.* Uptake of metal ions in moss from artifissial precipitation // *Environmental monitoring and assess.* 1990. № 14. P. 77 – 87.
6. *Berg T., Royset O., Steinnes E. et al.* Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples // *Environ. Pollut.* №88. 1995. P. 67 – 77.
7. *Heavy metals in European mosses: 2005/2006 survey : monitoring manual.* Bangor, 2005 : [site of ICP Vegetation]. URL: [http://icpvegetation.ceh.ac.uk/manuals/moss\\_survey.html](http://icpvegetation.ceh.ac.uk/manuals/moss_survey.html) (дата обращения: 10.01.2011).
8. *Harmens H., Norris D.* Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990–2005). Bangor, 2008 : [site ICP Vegetation]. URL: [http://icpvegetation.ceh.ac.uk/major\\_results/documents/Final\\_moss\\_survey\\_report\\_2005-6.pdf](http://icpvegetation.ceh.ac.uk/major_results/documents/Final_moss_survey_report_2005-6.pdf) (дата обращения: 10.01.2011).
9. *Berg T., Steinnes E.* Use of mosses (*Hylocomium Splendens* and *Pleurozium Schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: form relative to absolute values // *Environ. pollution.* 1997. № 98. P. 61 – 71.
10. *Королева Ю.В., Баринова Г.М., Пухлова И.А.* Использование ГИС технологий для оценки трансграничного переноса тяжелых металлов // Материалы международной конференции «Интеркарто / ИнтерГИС-15» «Устойчивое развитие территорий: теория ГИС и практический опыт». Пермь, 2009. С. 576 – 581.

## Об авторах

Юлия Владимировна Королева – канд. геогр. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта.

E-mail: Zakatoff@rambler.ru

Ирина Александровна Пухлова – асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта.

E-mail: irinka-avi@mail.ru

## About authors

Irina Pukhlova, PhD student, I. Kant Baltic Federal University.

E-mail: irinka-avi@mail.ru

Dr Yuliya Koroleva, Associate Professor, I. Kant Baltic Federal University.

E-mail: Zakatoff@rambler.ru