

*Ю. В. Королева, В. А. Ревунков*

**СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ  
В ЛИШАЙНИКЕ *HYPOGYMNIA PHYSODES*  
В ЛЕСНЫХ МАССИВАХ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ**

*В лесных массивах Калининградской области отобраны пробы эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes*. Методами атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализа определено содержание Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Ag, Sr, Rb в слоевищах лишайника. По данным химического анализа построены карты распределения элементов на территории региона. Предложено использовать полученные результаты как точку отсчета для мониторинговых исследований загрязнения атмосферного воздуха в Калининградской области.*

*Samples of epiphytic lichens *Hypogymnia physodes* were selected in the forests of the Kaliningrad region. Content of Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Ag, Sr, Rb in the lichen thallus was determined by atomic absorption and X-ray fluorescence analysis. The chemical analysis of elements resulted in the maps of spatial patterns of metals distribution. It is proposed to use the data as a "reference point" for monitoring air pollution research in the Kaliningrad region.*

**Ключевые слова:** лишайник, *Hypogymnia physodes*, микроэлементы, точка отсчета, мониторинг, Калининградская область.

**Key words:** lichen, *Hypogymnia physodes*, trace elements, reference point, monitoring, Kaliningrad region.

### **Введение**

Некоторые живые организмы способны реагировать на изменения качества окружающей среды. К таким организмам относят лишайники, чувствительность которых к загрязнению атмосферного воздуха обу-



словлена рядом особенностей. Так как лишайники представляют собой симбиотическую ассоциацию грибов и водорослей, то любое воздействие, изменяющее баланс взаимодействия между ними, влияет на их жизнеспособность. Поглощение атмосферных аэрозолей и газов лишайниками осуществляется всей поверхностью талломов; это также повышает их чувствительность к загрязнению, а способность талломов к дегидратации приводит к росту концентрации в них загрязняющих веществ [1].

Под воздействием поллютантов изменяются биохимический состав, физиологические процессы, анатомические и морфологические признаки, структура популяций, видовой состав и структура лишайниковых сообществ. Первое, что происходит в местообитаниях с высоким содержанием загрязняющих веществ — это накопление их (в особенности тяжелых металлов) в талломах лишайников [2].

Одним из приоритетных объектов лишеноиндикационного мониторинга качества воздушной среды признаны эпифитные лишайники, поскольку динамику химического состава талломов лишайников в пространстве и во времени связывают с изменением свойств среды их обитания [3; 4].

Исследования в области лишеноиндикации могут проводиться для определения долговременного варьирования содержания этих веществ на выбранной территории, либо для установления особенностей пространственной вариабельности химического состава лишайников, чтобы определить влияние специфических загрязнителей и выявить поллютанты.

Лишеноиндикация не требует значительных затрат и с успехом может дополнить, а иногда и заменить более точные, но дорогостоящие инструментальные методы анализа атмосферного воздуха.

Разработка по материалам исследования лишенологических карт позволяет наблюдать за изменениями состояния воздуха в течение многих лет и даже десятилетий.

Цель настоящего исследования — формирование баз данных о содержании микроэлементов в слоевищах эпифитного лишайника *Nurogymnia physodes* (L.) Nyl. на территории Калининградской области как точки отсчета для мониторинговых исследований, выявление пространственных трендов содержания железа, марганца, никеля, кадмия, серебра, свинца, стронция, рубидия в талломе эпифитного лишайника *N. physodes* в Калининградской области.

### Материалы и методы

Пробы отбирали в 2010 г. согласно разработанной ранее мониторинговой сети с 54 участков размером 50 на 50 м, методом конверта, со стволов березы и сосны на высоте 1,20–1,80 м в лесных массивах. При пробоотборе учитывали удаленность от локальных источников загрязнения, дорог, жилищ, обрабатываемых сельскохозяйственных участков [5].



Для получения достоверных данных о распределении тяжелых металлов на территории Калининградской области временной отрезок, предназначенный для отбора проб, был минимально краток, не более 14 дней. Координаты точки определяли с помощью GPS.

Сбор образцов лишайника осуществлялся по нижеприведенным принципам.

1. На каждом участке отбиралось по 3–5 проб лишайников. При этом соблюдалось правило: одна проба с одного дерева, то есть на каждом участке пробы отбирали с 3–5 деревьев.

2. От каждого таллома пластиковым пинцетом отделяли молодую часть лопасти лишайника; для выбранного вида — это краевая часть. Возраст этих частей талломов составляет примерно 1–2 года.

3. Образцы объединенной пробы помещали в бумажные пакеты, на которых указывали номер пробы, место и дату отбора.

Пробы были высушены при температуре 40 °С в течение 24 часов. Дальнейшая пробоподготовка зависела от способа анализа. Для атомно-абсорбционного определения готовили не менее трех параллельных навесок каждого образца по 0,5 г, взятых с точностью до четвертого знака на аналитических весах OHAUS AV-264С. Для перевода образцов в раствор использовали систему электротермического разложения открытого типа DigiBlock (LabTech) EHD20. Разложение образца проводили по следующей схеме: 1) к навеске добавили 7 мл  $\text{HNO}_3$  (ос. ч., 70 %), 2) выдержали при комнатной температуре 12 ч; 3) нагревали от комнатной температуры до 1350 °С 15 мин; 4) кипятили при 1350 °С 15 мин; 5) охлаждали; 6) нагревали с 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 1900 °С. При минерализации и растворении образцов лишайника использовали реактивы квалификации ос. ч. и х. ч., кислоту и воду очищали перегонкой в системе Milestone SubPUR. Нагревание проводили до прекращения выделения белых паров. Оставшийся после выпаривания объем (около 2 мл) поместили в 25-миллиметровую мерную колбу и разбавили 0,5 %  $\text{HNO}_3$ . Элементный состав (Ag, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Zn) изучали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 700 (Analytik Jena) с электротермической атомизацией (графитовая кювета с PIN-платформой). Воспроизводимость результатов в электротермическом варианте метода варьировала в зависимости от изучаемого элемента от 1,1 (Fe) до 4,9 % (Cd).

Содержание таких элементов, как Sr, Rb (Zn, Ni), определили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан — МАКС-G. Пробы для элементного анализа готовились следующим образом: образцы лишайника перемальовались на мельнице ИКА А11 до пылеобразного состояния, затем с помощью гидравлического пресса образец таблетировался на подложке из борной кислоты.

Достоверность полученных результатов оценивали сравнением с контрольными образцами (элодея канадская (ЭК-1), ГСО 8921-2007 и листья березы (ЛБ-1) ГСО 8921-2007). Для этого навеску референтного образца провели через аналогичные стадии пробоподготовки и анализа.

По результатам химического анализа содержания тяжелых металлов в лишайниках разработана серия карт-схем. Для их построения использовались программные средства ArcGIS и QGIS Brighton.



## Результаты и обсуждение

Загрязнение атмосферного воздуха является одним из факторов, влияющих на жизненные функции различных видов лишайников. Первая их реакция на загрязнение окружающей среды – накопление поллютантов и в первую очередь тяжелых металлов. Выбор *H. physodes* в качестве биоиндикатора обусловлен тем фактом, что, во-первых, это один из показательных видов лишайника, достаточно легко отзывающийся на ухудшение качества окружающей среды, во-вторых, данный вид присутствовал во всех точках мониторинговой сети, в-третьих, слоевица лишайника без труда отделима от субстрата. Содержание таких элементов, как железо, марганец, цинк, никель, стронций и рубидий, определены во всех представленных к анализу образцах, а в образцах лишайника, собранных на территории Самбийского полуострова, в талломах растения определено количество меди, кадмия, свинца и серебра.

Результаты химического анализа образцов лишайника *H. physodes* представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Содержание микроэлементов  
в талломе лишайника *Hypogymnia physodes*, мкг/г

Микро-элемент	Среднее	SD	SE	CV, %	Медиана	Максимальное	Минимальное
Fe	446	183	33	41	399	1135	180
Mn	200	135	25	72	187	455	33
Zn	83	47	8	56	78	298	33
Ni	1,30	0,63	0,11	56	1,30	2,43	0,013
Sr	10,1	4,79	0,92	47	8,96	18,6	4,45
Rb	9,74	4,59	0,82	47	10,5	19,9	1,28

Таблица 2

Содержание микроэлементов в талломе лишайника *Hypogymnia physodes*  
Самбийского полуострова, мкг/г

Микро-элемент	Среднее	SD	SE	CV, %	Медиана	Максимальное	Минимальное
Ag	0,051	0,024	0,009	47	0,040	0,095	0,032
Cd	0,194	0,040	0,016	21	0,185	0,263	0,146
Pb	6,57	2,36	0,96	36	7,15	9,03	3,50
Cu	7,91	1,21	0,49	15	7,83	9,94	6,69

По результатам химического анализа была выполнена серия карт, продемонстрировавших особенности накопления изученных химиче-



ских элементов лишайником. Характер формирования распределения в основном соответствовал преобладающему направлению ветра — юго-западному, наблюдалось вытягивание зон с более высоким уровнем содержания металлов в растениях в направлении с запада и юго-запада региона на северо-восток. Наиболее высокие значения содержания микроэлементов зафиксированы на Самбийском полуострове, на территории, примыкающей к побережью Вислинского и Куршского заливов. Такие особенности также отмечены для элементов, которые принято называть тяжелыми — кадмия, никеля, железа, меди, свинца.

Содержание железа в слоевищах *H. physodes* варьировало от 180 до 1135 мкг/г. Максимальное значение отмечено на Самбийском полуострове. На обследованной территории наблюдалось относительно низкое колебание величин концентрации железа в образцах *H. Physodes* (41 % для всей выборки).

Для сравнения, среднее содержание этого же элемента в аналогичном виде лишайника на фоновых участках и в районе буровых работ на территории Западной Сибири составило 600 и 1210 мкг/г соответственно [6], а в Македонии (в зоне воздействия медного рудника) — 2400 мкг/г [7]. В Польше, на базовых станциях системы комплексного мониторинга, содержание железа в *H. physodes* варьировало от 179 до 872 мкг/г [8].

Среднее содержание марганца в лишайнике несколько выше его медианного значения, а коэффициент вариации — 72 %, что свидетельствует о неоднородности значений, характеризующих накопление элемента в слоевищах лишайника. Его максимальные концентрации (выше 450 мкг/г) зафиксированы на Самбийском полуострове, территории, прилегающей к побережью Куршского залива и ограниченной реками Деймой и Преголей, а также на юго-востоке региона в районе Виштынецкого озера. Анализ научных работ показывает неоднозначность накопления этого элемента лишайником *H. physodes*, которое колеблется от 108,5 до 1120 мкг/г на территории Западной Сибири, в районе буровых и на фоновых участках соответственно [6]; в районе медного рудника в Македонии [7] содержание марганца составило 57 мкг/г.

Высокий коэффициент вариации (56 %) характеризует большой разброс значений содержания цинка в лишайнике, которые варьируют от 33 до 298 мкг/г, при этом максимальные значения характерны для северной части региона (Нижненеманская низменность). Для сравнения, среднее содержание цинка в лишайнике *H. physodes* в западной Сибири составило 88 и 70 мкг/г на фоновых территориях и в районе буровых соответственно [6], в районе медной шахты в Македонии — 21 мкг/г [7]; в Польше, в Бескидах — 179 мкг/г [9], на базовых станциях системы комплексного мониторинга — от 22 до 112 мкг/г [8].

Максимальные значения никеля в талломах лишайника установлены в западной и юго-западной части региона (Самбийский полуостров, территория, прилегающая к Вислинскому и Куршскому заливам) (рис. 1).

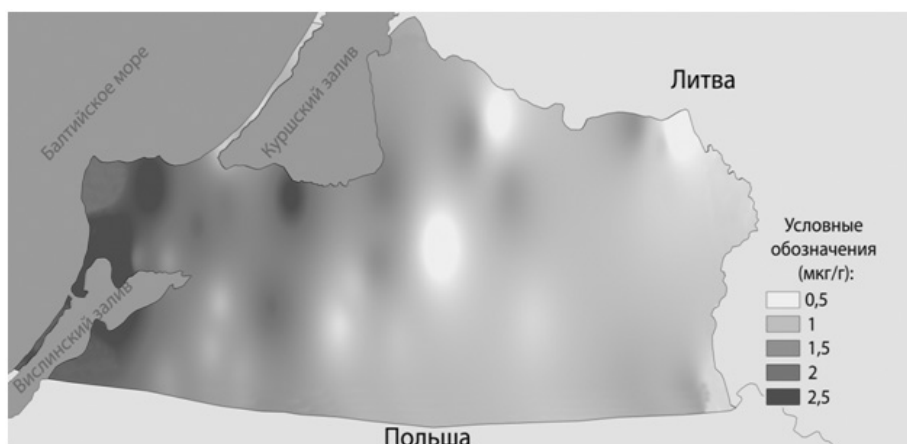


Рис. 1. Карта-схема распределения никеля в талломах лишайника *H. Physodes* на территории Калининградской области, 2010 г.

Коэффициент вариации 56 % объясняет высокий разброс значений от 0,013 до 2,43 мкг/г. Полученные результаты сопоставимы с данными по содержанию никеля лишайнике *H. Physodes* Западной Сибири, уровень его на фоновой территории составляет 2,9 мкг/г, а в районе буровых – 2,45 мкг/г [6]; в районе медного рудника в Македонии – 2,8 мкг/г [7]; в Польше, в Бескидах – 1,1 мкг/г [9], на базовых станциях системы комплексного мониторинга – от 0,33 до 1,06 мкг/г [8]. В зависимости от времени экспозиции и расстояния от источника эмиссии на загрязненных территориях уровни накопления никеля исчисляются сотнями и даже тысячами единиц массы [10].

Атмосферный воздух является первичным резервуаром, откуда стронций поступает в водоемы и на сушу. По данным настоящего исследования величина коэффициента вариации свидетельствует о незначительной неоднородности содержания стронция в лишайнике, а значения концентрации варьируют от 4,45 до 18,6 мкг/г. Максимальное содержание стронция в лишайнике *H. physodes* на территории Калининградской области установлено на Самбийском полуострове, в Прегольской низменности и западнее Инстручской гряды. По биохимическим свойствам стронций аналогичен кальцию и в неблагоприятной ситуации способен замещать его. Критических уровней для стронция, в отличие от тяжелых металлов, для растений не установлено. Однако повышенный уровень этого элемента в растениях может свидетельствовать о его техногенном происхождении.

Как и другие одновалентные катионы, рубидий легко поглощается растениями, в которых он может частично замещать калий. Максимальное содержания рубидия в лишайнике *H. physodes* на территории Калининградской области обнаружено в западной части региона (Самбийский полуостров и северное побережье Вислинского залива) и составляет 19,9 мкг/г (рис. 2).

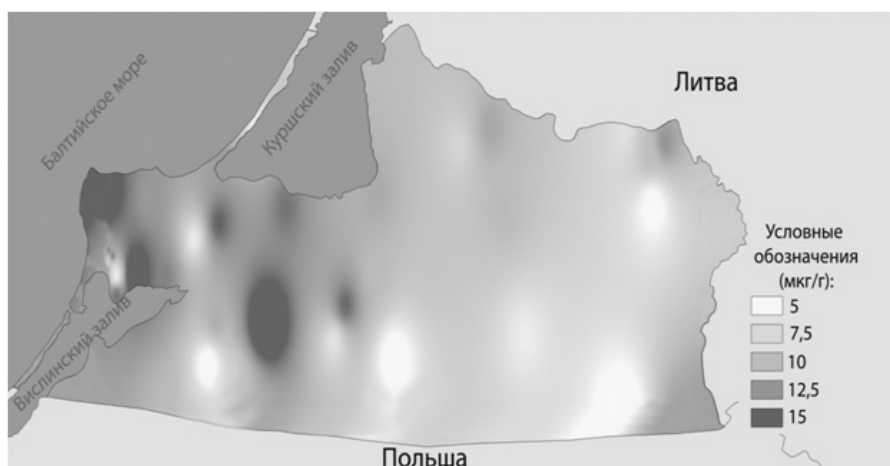


Рис. 2. Карта-схема содержания рубидия в лишайнике *H. physodes* на территории Калининградской области, 2010 г.

Коэффициент вариации 47%, характеризует неоднородность выборки: среднее и медианное значение содержания рубидия практически не различаются, что также свидетельствует о большом разбросе крайних значений.

Содержание меди, кадмия, свинца, серебра были установлены только в образцах лишайника, отобранных на территории Самбийского полуострова.

Среднее содержание меди в лишайнике *H. physodes* – 7,91 мкг/г. Для этого элемента установлен самый низкий коэффициент вариации, а это говорит об однородности выборки. Максимальный уровень накопления меди лишайником на Самбийском полуострове установлен севернее Калининграда и составляет 9,94 мкг/г (рис. 3). Для сравнения, в лишайнике *H. physodes* в Западной Сибири среднее содержание меди составило 5,3 и 4,3 мкг/г на фоновой территории и в районе буровых соответственно [6]; в Македонии, в районе медной шахты – 12 мкг/г [7]; в Польше, в Бескидах – 7,1 мкг/г [9], на базовых станциях системы комплексного мониторинга – от 1,3 до 3,7 мкг/г [8].

Среднее содержание свинца в лишайнике на Самбийском полуострове – 6,57 мкг/г. Выборка в целом однородна, коэффициент вариации составляет 36%. Зоны повышенного накопления свинца на Самбийском полуострове приурочены к западной и центральной его части (рис. 3). По данным исследований, содержание свинца в изучаемом виде изменяется в широких пределах: в Польше (Бескиды) – в среднем 53 мкг/г [9], на базовых станциях системы комплексного мониторинга – от 1,60 до 18,22 мкг/г [8], в Западной Сибири – 5,7 и 14 мкг/г на фоновой и загрязненной территориях соответственно [6], в Македонии – 6,7 мкг/г [7].

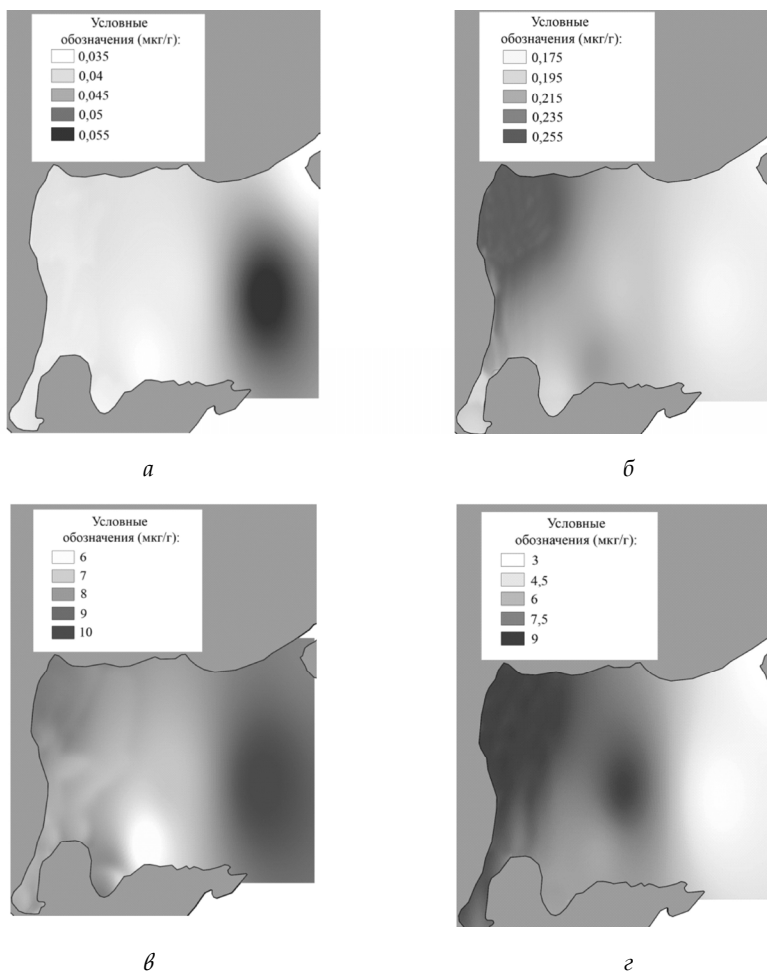


Рис. 3. Карты-схемы содержания металлов в лишайнике *N. physodes* на территории Самбийского полуострова, 2010 г.:  
а – серебра; б – кадмия; в – меди; г – свинца

Коэффициент вариации содержания кадмия в лишайнике на Самбийском полуострове составляет 21%; выборка однородная, максимальное значение (0,263 мкг/г) приходится на северо-западную часть Самбийского полуострова (рис. 3). В соседнем регионе – Польше – содержание кадмия, измеренное на базовых станциях мониторинга, варьировало от 0,25 до 0,69 мкг/г [10], в районе Бескид оно составило 3,04 мкг/г [9], в Македонии – 0,12 мкг/г [7], Западной Сибири колебалось в пределах 0,1–0,97 мкг/г [6].

Среднее содержание серебра в лишайнике составляет 0,051 мкг/г; коэффициент вариации (47%) определяет относительно высокую неоднородность накопления серебра лишайниками на различных участках Самбийского полуострова. Максимальная концентрация серебра в талломе лишайника, зафиксированная севернее Калининграда, составила 0,095 мкг/г (рис. 3).





## Заключение

Подводя итоги, отметим, что в среднем содержание микроэлементов в лишайнике *H. physodes*, произрастающем в лесных массивах Калининградской области, находится на уровне значений, характерных для малозагрязненных и даже фоновых территорий. Однако лишайники Самбийского полуострова накапливают микроэлементы интенсивней, что связано с более высоким уровнем антропогенной нагрузки территории и, как следствие, более серьезным загрязнением. Особенно это характерно для техногенных элементов меди, свинца, кадмия, никеля, железа. Возможно, что микроэлементный состав лишайников Самбийского полуострова формируется не только за счет воздействия локальных источников загрязнения, таких как автотранспорт, объекты теплоэнергетики, порты, но и под воздействием трансграничного переноса и морского аэрозоля.

Настоящее исследование — это первый шаг в организации лишайномониторинга в Калининградской области, своеобразная точка отсчета для последующих изысканий. Планируется дальнейшее изучение микроэлементного состава лишайника *H. physodes* и установление не только пространственных особенностей, но и временной динамики загрязнения атмосферного воздуха в Калининградской области.

## Список литературы

1. Kauppi M., Mikkonen A. Floristic versus single species analysis in the use of epiphytic lichens as indicators of air pollution in a boreal forest region, Northern Finland // Flora. 1980. Vol. 169. №4. P. 255–281.
2. Nash T. H. III, Gries C. The response of lichens to atmospheric deposition with an emphasis on the Arctic // Sci. Total Environ. 1995. Vol. 160/161. P. 737–747.
3. Бязров Л. Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М., 2002.
4. Garty J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application // Crit. Rev. Plant Sci. 2001. Vol. 20. P. 309–371.
5. Heavy Metals, Nitrogen And Pops In European Mosses: 2015 Survey. URL: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/MossmonitoringMANUAL-2015-17.07.14.pdf> (дата обращения: 20.01.2016).
6. Московченко Д. В., Валева Э. И. Содержание тяжелых металлов в лишайниках на севере Западной Сибири // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2010. №11. С. 162–172.
7. Balabanova B., Stafilov T., Šajn R., Bačeva K. Characterisation of Heavy Metals in Lichen Species *Hypogymnia physodes* and *Evernia prunastri* due to Biomonitoring of Air Pollution in the Vicinity of Copper Mine / int. J. Environ // Res. 2012. Vol. 6. P. 779–794.
8. Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Dudzik P., Gołuszka K. Zanieczyszczenia powietrza Stacji Bazowych ZMSP w 2011 roku na podstawie koncentracji metali ciężkich i siarki w plechach porostu *Hypogymnia physodes* zebranych z naturalnego środowiska // Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 2014. Vol. 16. S. 49–57.



9. Klimek B., Tarasek A., Hajduk J. Trace Element Concentrations in Lichens Collected in the Beskidy Mountains, the Outer Western Carpathians // Bull Environ Contam Toxicol. 2015. № 94. P. 532–536.

10. Nieminen Tiina M., Ukonmaanaho L., Rausch N., Shotyk W. Biogeochemistry of Nickel and Its Release into the Environment // Met. Ions Life Sci. 2007. № 2. P. 1–30.

### Об авторах

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

E-mail: Yu.koroleff@yandex.ru

Владимир Александрович Ревунков – асп., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: subjke@mail.ru

### About the authors

Dr. Yuliya Koroleva, Ass. Prof., I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: Yu.koroleff@yandex.ru

Vladimir Revunkov, PhD student, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: subjke@mail.ru