

## СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СФАГНОВЫХ МХАХ ВОЛОГОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Шевченко В.П.<sup>1</sup>, Филиппов Д.А.<sup>2</sup>, Гордеев В.В.<sup>1</sup>, Демина Л.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия, e-mail: vshevch@ocean.ru*

<sup>2</sup> *Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок, Ярославская область, Россия, e-mail: philippov\_d@mail.ru*

**В статье представлены результаты исследования содержания тяжелых металлов в сфагновых мхах Вологодской области, накапливающих вещества из окружающего воздуха. Показано, что содержания металлов в сфагновом мхе *Sphagnum fuscum* Вологодской области варьируются в широком диапазоне, но находятся на уровне фоновых для северной части Евразии значений. Наиболее высокие содержания Fe, Ni, As и Pb и повышенные содержания Al, Cr, Mn, Co и Cu отмечены в пробах мха, отобранных вблизи г. Череповца, которые подвержены влиянию аэротехногенного загрязнения окружающей среды выбросами металлургического комбината «Северсталь». Высокое обогащение сфагновых мхов Вологодской области Pb, Zn, Sb, Ag и Cd связано в основном с осаждением аэрозольных частиц, поступивших в исследуемый район в результате дальнего атмосферного переноса от многочисленных источников.**

Ключевые слова: сфагновые мхи, тяжелые металлы, атмосферный перенос, Вологодская область, коэффициент обогащения, загрязнение.

## CONTENTS OF HEAVY METALS IN SPHAGNUM MOSSES OF VOLOGDA REGION

Shevchenko V.P.<sup>1</sup>, Filippov D.A.<sup>2</sup>, Gordeev V.V.<sup>1</sup>, Demina L.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, e-mail: vshevch@ocean.ru*

<sup>2</sup> *Papanin Institute of Biology of Inland Waters RAS, Borok, Yaroslavl Region, Russia, e-mail: philippov\_d@mail.ru*

**Results of studies of heavy metals contents in sphagnum mosses (accumulators of pollutants from air) of Vologda Region are presented. It has been shown, that contents of heavy metals in *Sphagnum fuscum* of Vologda Region vary in the wide range, but stay at the background for the Northern Eurasia level. Highest contents of Fe, Ni, As and Pb and elevated contents of Al, Cr, Mn, Co and Cu are revealed in samples collected in vicinity of Cherepovets town. This area is subjected to aerotechnogenic pollution by «Severstal» Steel Mill. Strong enrichment of sphagnum mosses of Vologda Region by Pb, Zn, Sb, Ag and Cd is connected mainly with sedimentation of aerosol particles, delivered to the studied area as a result of long-range transport from numerous sources.**

**Keywords: sphagnum moss, heavy metals, atmospheric transport, Vologda Region, enrichment factor, pollution.**

## Введение

Степень загрязнения атмосферы представляет большой интерес и угрозу для человечества, так как от этого зависят состояние окружающей среды и здоровье людей. Атмосферный перенос является самым быстрым механизмом переноса веществ, в том числе таких токсичных, как тяжелые металлы, от источников их поступления до различных районов Земли [1; 2]. При оценке роли атмосферного переноса тяжелых металлов эффективным индикатором может являться элементный состав лишайников и мхов [2; 4; 5].

Сфагновые мхи – это многолетние, беловато-зеленые, желтоватые, буроватые или красноватые болотные мхи. Сфагнум растет медленно (за год вырастает до 3 см), а снизу стебель отмирает. Сфагновые болота – обычно верховые болота с почти сплошным покровом из мхов рода сфагнум, образующих сфагновый торф. Верховое болото – это болото с бедным минеральным питанием (зольность верхнего слоя составляет менее 4%) [6]. Оно формируется в условиях застаивания поверхностных вод на плоских понижениях водоразделов, подстилаемых водонепроницаемыми породами. Обычно верховое болото не связано с грунтовыми водами и существует за счет поступления влаги из атмосферных осадков. Поэтому наиболее эффективно использовать именно сфагновые мхи для индикации атмосферного переноса микроэлементов [2].

Большой интерес представляет изучение степени аэротехногенного загрязнения тяжелыми металлами экосистем Вологодской области, на территории которой расположен Череповецкий металлургический комбинат «Северсталь». Ранее было изучено загрязнение почв тяжелыми металлами в зоне его влияния [3], но исследование распределения тяжелых металлов в сфагновых мхах, широко распространенных в Вологодской области [8], до сих пор не проводилось.

Целью данной работы является оценка степени загрязненности атмосферы Вологодской области по результатам изучения элементного состава сфагновых мхов.

**Материалы и методы.** В сентябре – октябре 2009 г. на верховых болотах Вологодской области было отобрано 16 проб сфагновых мхов *Sphagnum fuscum* (рис. 1). Для полного исключения влияния грунтовых и поверхностных вод выбирали высокие кочки. Для пробы снимают лишь самый верхний слой. Как правило, толщина такого слоя *Sphagnum fuscum* 5–10 см. Пробы мхов отбирали в химически чистые полиэтиленовые пакеты, используя одноразовые полиэтиленовые перчатки, и хранили в холодильнике до начала лабораторной обработки.

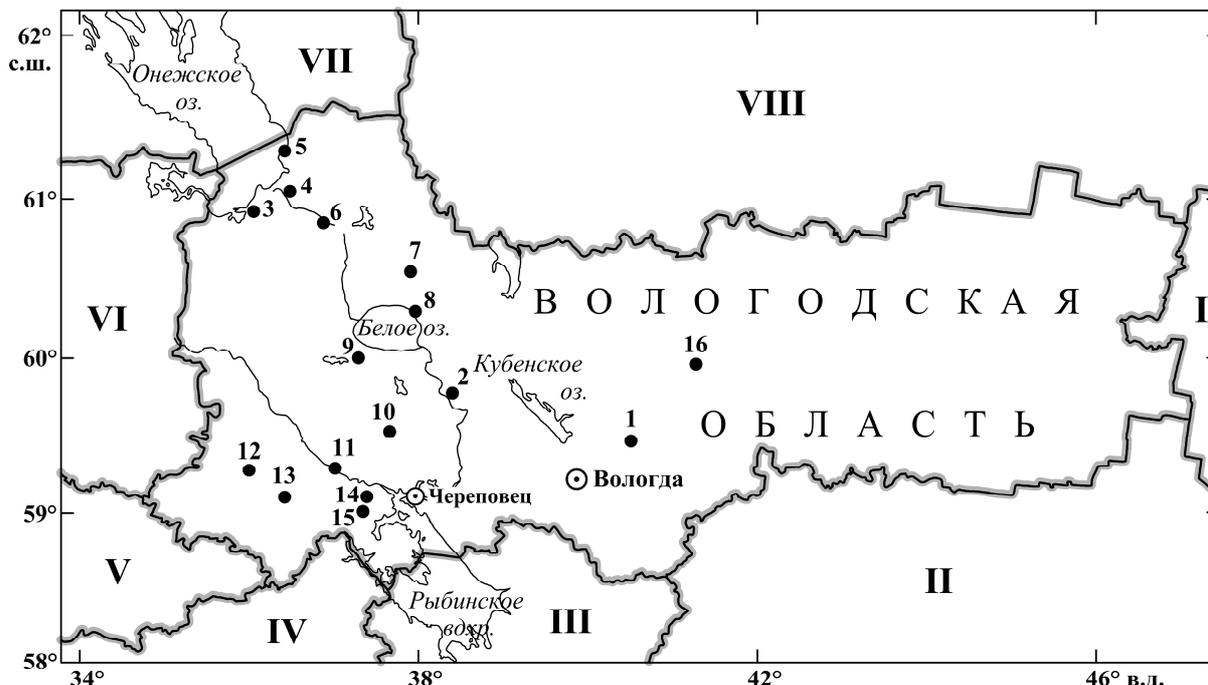


Рис. 1. Расположение точек отбора проб сфагнового мха. Римскими цифрами обозначены субъекты Российской Федерации, соседние с Вологодской областью: I – Кировская область; II – Костромская область; III – Ярославская область; IV – Тверская область; V – Новгородская область; VI – Ленинградская область; VII – Республика Карелия; VIII – Архангельская область. Арабскими цифрами отмечены номера точек отбора проб

В лаборатории пробы были очищены от примесей (иголки, веточки, трава, фрагменты других мхов и лишайников) с помощью пластикового пинцета, высушены в сушильном шкафу при температуре 30–35 °С и растерты в агатовой ступке. Растертые пробы были разложены смесью концентрированных ультрачистых  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$  в тefлоновых контейнерах с использованием микроволновой печи. Элементный состав мхов был определён методом атомно-абсорбционного анализа. Содержание Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb определяли на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А (пламенный вариант), а Co, As, Ag, Cd, Sb на спектрометре КВАНТ-Z.ЭТА (в графитовой кювете). Контроль качества измерений проводился с помощью международных стандартов CRM-482 (лишайник *Pseudevernia furfuracea*) и NIST-1515 (листья яблони). Для определения зольности высушенные пробы сфагновых мхов прокалили в муфельной печи в течение 1 суток, постепенно повышая температуру до 500 °С.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты атомно-абсорбционного анализа приведены в табл. 1.

**Таблица 1 – Содержание (минимальное, максимальное, среднее, стандартное отклонение) химических элементов в сфагновых мхах Вологодской области и других районов, мкг/г сухого веса. Прочерк означает отсутствие данных**

Элемент	Вологодская область				Другие районы		
	Мин.	Макс.	Среднее	Ст.отклон.	СВ ЕТР*	Ямал**	Тарман***
Al	180	1310	422	293	–	–	–
Cr	<1	24	6,3	7,7	–	<0,5	4,4
Mn	100	420	175	86	163	200	748
Fe	27	640	265	211	237	1400	1540
Co	0,015	0,33	0,07	0,09	0,26	<0,1	6,15
Ni	<0,5	2,8	1,8	0,94	1,2	0,92	3,9
Cu	<1	3,7	1,91	1,18	5,5	4,1	4,05
Zn	9	86	46	30	28	3,2	45
As	<0,1	0,86	0,58	0,26	–	–	–
Ag	0,01	1,78	0,53	0,47	–	–	–
Cd	0,34	2,85	1,05	0,65	0,11	–	0,14
Sb	0,22	0,97	0,48	0,21	–	–	–
Pb	<0,5	4,6	2,17	1,57	4,17	0,32	8,5

\* Северная тайга Северо-Востока Европейской территории России [4]

\*\* П-ов Ямал, окрестности Бованенковского нефтегазового месторождения [5]

\*\*\* Окрестности Тюмени, Тарманский лесоболотный комплекс [5]

Сфагновый мох *Sphagnum fuscum* в изученных нами пробах имеет сравнительно низкую зольность (от 1,31 до 3,38%, в среднем 1,84%), но более высокую, чем сфагновые мхи верховых болот Западной Сибири, зольность которых в среднем составляет 1,3% [5]. Низкая зольность сфагновых мхов связана со слабой обеспеченностью их элементами минерального питания растений на верховых болотах и замедленным биологическим круговоротом [6]. Более высокая зольность сфагновых мхов Вологодской области по сравнению с Западной Сибирью, вероятно, связана с поступлением из атмосферы большего количества минеральной пыли, обусловленным близостью промышленных предприятий, транспортных магистралей и участков с нарушенным почвенным покровом.

Наиболее высокие содержания Fe, Ni, As и Pb и повышенные содержания Al, Cr, Mn, Co и Cu отмечены в пробах, отобранных в импактном районе, подверженном сильному воздействию антропогенных источников загрязнения, вблизи г. Череповца, на расстоянии до 50 км от него (табл. 2, рис. 2, 3). Череповец является самым крупным промышленным центром в Вологодской области. На его территории расположены ОАО «Северсталь», производства минеральных удобрений и других неорганических веществ «Аммофос» и «Азот». Загрязнение окружающей среды выбросами предприятий черной

металлургии ощущается в радиусе 25–50 км, на 1 км<sup>2</sup> этой территории оседает до 5–15 кг пыли /сут. [3; 7].

**Таблица 2 – Содержание химических элементов в сфагновых мхах импактного (n=4 пробы) и фоновых (n=12 проб) районов Вологодской области и других импактных районов Северной Евразии, мкг/г сухого веса. Прочерк означает отсутствие данных**

Элемент	Вологодская обл.		Импактные районы Северной Евразии [4]				
	Импакт	Фон	Мончегорск	Норильск	Депутатское	Тикси	Певек
Al	638	350	–	–	–	–	–
Cr	5,3	6,6	–	–	0,52	1,12	2,45
Mn	195	169	15,1	45	205	265	618
Fe	575	161	299	932	906	1712	2871
Co	0,12	0,059	12,1	–	0,44	0,80	1,8
Ni	1,86	0,49	250	0,21	1,27	3,06	5,2
Cu	3	1,55	658	83,7	5,94	3,82	6,5
Zn	64	41	9,5	86,2	34,2	14,5	44,3
Ag	0,53	0,54	–	–	–	–	–
Cd	0,82	1,12	0,28	3,9	0,32	0,16	0,36
Sb	0,41	0,50	–	–	–	–	–
Pb	3,83	1,61	7,6	–	2,43	3,38	9,1

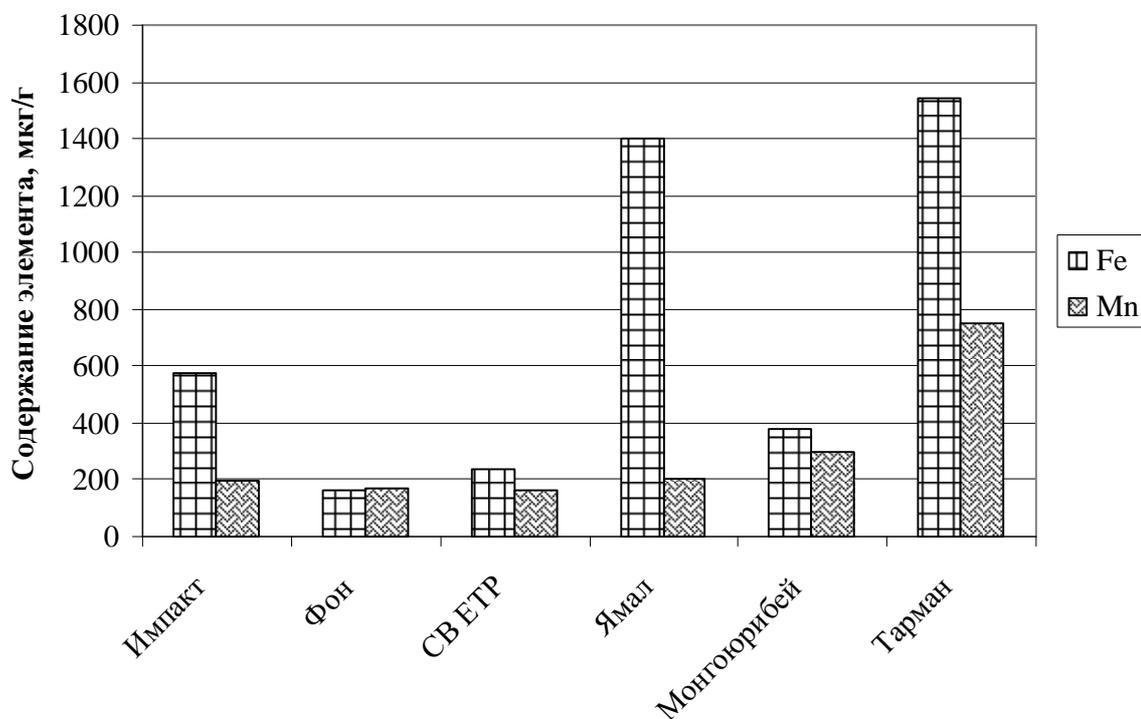


Рис. 2. Содержание Fe и Mn в импактном и фоновом районах Вологодской области (импакт и фон, соответственно) и других районах северо-востока Европейской территории России (СВ ЕТР) [4] и Западной Сибири [5]

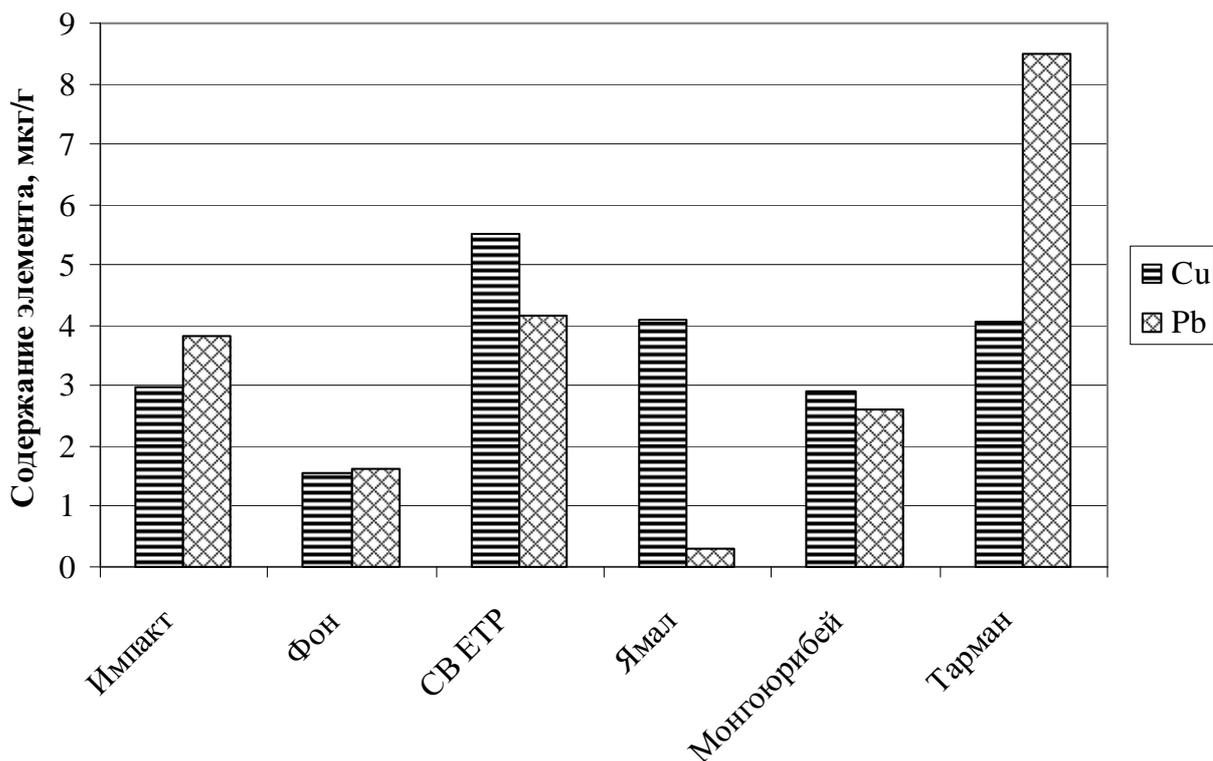


Рис. 3. Содержание Cu и Pb в импактном и фоновом районах Вологодской области (импакт и фон, соответственно) и других районах СВ ЕТР [4] и Западной Сибири [5]

Средние значения содержания большинства изученных металлов находятся на фоновом уровне для северо-востока Европейской территории России и Западной Сибири (табл. 1) и ниже содержаний в импактных зонах Северной Евразии.

Для оценки роли различных источников в формировании состава проб были рассчитаны коэффициенты обогащения лишайников (КО) элементами относительно среднего состава континентальной земной коры по формуле:

$$КО = (\text{Эл./Al})_{\text{проба}} / (\text{Эл./Al})_{\text{земная кора}},$$

где Эл. и Al – концентрации интересующего нас элемента и алюминия в пробе и в континентальной земной коре [10] соответственно. КО показаны на рис. 4.

Для Co и Fe значения КО не превышают 10, что говорит о преимущественно литогенном источнике их поступления, в том числе и литогенной пыли со стороны металлургического комбината «Северсталь». Обогащение Mn во всех пробах происходит из-за того, что в кислых болотных почвах он очень подвижен, участвует в синтезе хлорофилла и обильно поглощается растениями [5; 6].

Pb, Zn, Sb, Ag и Cd имеют КО, превышающие 25, во всех пробах, значит, скорее всего, их источник поступления – антропогенный, и поступают они в район исследований в основном за счет дальнего атмосферного переноса от многочисленных источников [1; 2]. Такие же высокие и сопоставимые по порядку коэффициенты обогащения этими металлами характерны для аэрозолей Арктики [9].

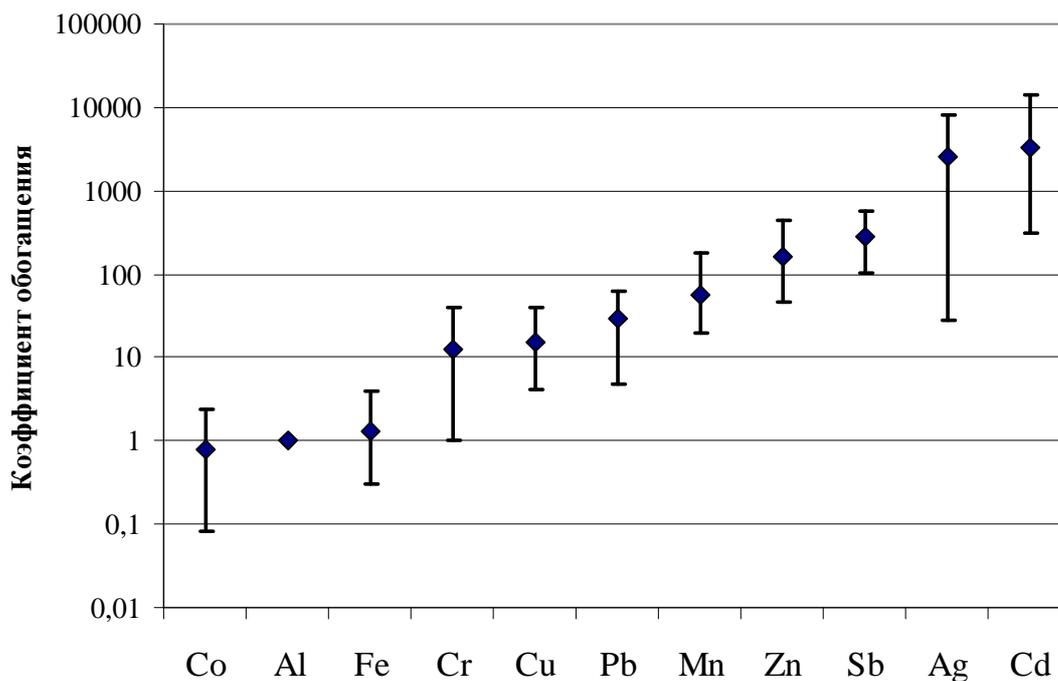


Рис. 4. Коэффициенты обогащения сфагнового мха *Sphagnum fuscum* относительно среднего состава континентальной земной коры (минимальные, средние, максимальные)

## Выводы

1. Содержания металлов в сфагновом мхе *Sphagnum fuscum* Вологодской области варьируются в широком диапазоне, но находятся на уровне фоновых для северной части Евразии значений.
2. Наиболее высокие содержания Fe, Ni, As и Pb и повышенные содержания Al, Cr, Mn, Co и Cu отмечены в пробах мха, отобранных вблизи г. Череповца, которые подвержены влиянию аэротехногенного загрязнения окружающей среды выбросами металлургического комбината «Северсталь».
3. Высокое обогащение сфагновых мхов Вологодской области Pb, Zn, Sb, Ag и Cd связано в основном с осаждением аэрозольных частиц, поступивших в исследуемый район в результате дальнего атмосферного переноса от многочисленных источников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения наук о Земле РАН (проект «Наночастицы») в рамках реализации ФЦП «Кадры» (мероприятие 1.4), а также гранта НШ-3714.2010.5. Авторы признательны академику А.П. Лисицыну за поддержку и А.И. Коченковой, Н.С. Маториной и О.В. Ромашковой за помощь в выполнении атомно-абсорбционного анализа.

## Список литературы

1. Аэрозоли Арктики – результаты десятилетних исследований / В.П. Шевченко, А.П. Лисицын, А.А. Виноградова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 6–7. – С. 551–576.
2. Баргальи Р. Биогеохимия наземных растений: Экофизиологический подход к биомониторингу и биовосстановлению. – М.: ГЕОС, 2005. – 456 с.
3. Водяницкий Ю.Н. Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината / Ю.Н. Водяницкий, В.А. Большаков, С.Е. Сорокин, Н.М. Фатеева // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С. 498–507.
4. Евсеев А.В., Красовская Т.М. Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера России. – Смоленск: Изд-во СГУ, 1996. – 232 с.
5. Московченко Д.В. Биогеохимические особенности верховых болот Западной Сибири / Д.В. Московченко // География и природные ресурсы. – 2006. – № 1. – С. 63–70.
6. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
7. Ревич Б.А. «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровье населения России. – М.: Акрополь, Общественная палата РФ, 2007. – 192 с.
8. Филиппов Д.А. К флоре мхов болот бассейна Онежского озера в пределах Вологодской области / Д.А. Филиппов, М.А. Бойчук // Бот. журн. – 2008. – Т. 93. – № 4. – С. 553–561.
9. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic / V. Shevchenko, A. Lisitzin, A. Vinogradova, R. Stein // The Science of the Total Environment. – 2003. – V. 306. – P. 11–25.
10. Rudnick R.L. Composition of the Continental Crust / R.L. Rudnick, S. Gao // Treatise on Geochemistry. – V. 3. The Crust. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–64.

## Рецензенты:

Виноградова А.А., д.г.н., ведущий научный сотрудник Учреждения Российской академии наук Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, г. Москва.

Доманов М.М., д.г.н., ведущий научный сотрудник Учреждения Российской академии наук Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва.

**Работа получена 29.08.2011**