

## **АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ЛИШАЙНИКАХ PARMELIA SULCATA В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ**

<sup>1</sup>Красногорская Н.Н., <sup>1</sup>Клеттер Е.А., <sup>1</sup>Сулейманова Р.Р., <sup>2</sup>Журавлева С.Е.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, Российская Федерация, e-mail: reginabuzdyak@mail.ru

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, г. Москва, Российская Федерация

Проведен анализ содержания тяжелых металлов и соединений серы в талломах эпифитных лишайников вида *Parmeliasulcata*, собранных на территории г.Уфа. Результаты показали относительно высокое содержание Zn и Mn в талломах, на основании чего можно сделать вывод о том, что воздух в Уфе наиболее загрязнен этими металлами. Сравнительная оценка содержания тяжелых металлов в исследуемых точках в черте города за период с 2007 по 2010 г. в талломах лишайников показала увеличение концентрации загрязняющих веществ. Валовое содержание серы в талломах в промзоне в 3 раза превосходит значение содержания в фоновой точке, в 2 раза – в центре города. Высокое содержание валовой серы в лишайниках, собранных в черте города, обусловлено производственной деятельностью предприятий урбанизированной территории, а также выбросами автотранспорта.

Ключевые слова: лишайники, мониторинг качества атмосферного воздуха, тяжелые металлы, соединения серы.

## **THE ANALYSIS OF CONTENT OF HEAVY METALS AND SULFUR COMPOUNDS IN LICHENS PARMELIA SULCATA IN URBANIZED AREA**

<sup>1</sup>Krasnogorskaya N. N., <sup>1</sup>Kletter E. A., <sup>1</sup>Suleymanova R. R., <sup>2</sup>Juravleva S. E.

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russian Federation, e-mail: reginabuzdyak@mail.ru

<sup>2</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation

Lichen samples collected in the city of Ufa were analyzed for heavy metals and sulfur compounds. The results showed a relatively high content of Zn and Mn in the thalli, so it can be concluded that the air is most polluted in Ufa these metals. Comparative evaluation of heavy metals in lichens thalli in the studied locations for the period from 2007 to 2010 showed an increase of the concentration of pollutants. The total content of sulfur in the thalli in the industrial area 3 times higher than the value in the background and at 2 times the value in the city center. The high content of sulfur concentrations in lichens collected in the city due to the production activities of the urbanized area and motor vehicle emissions.

Key words: lichens, monitoring of air quality, heavy metals, sulfur compounds.

### **Введение**

В настоящее время загрязнение атмосферного воздуха является одним из основных последствий негативного антропогенного воздействия на окружающую среду. Прогрессирующая урбанизация и техногенное загрязнение окружающей среды приводят к тому, что приземные слои атмосферы промышленных городов загрязнены окислами азота, серы, хлороводородом, пылью, а также частицами тяжелых металлов. Источником такого загрязнения являются как промышленные предприятия, так и автотранспорт. Оценка качества среды, насыщенной разнообразными источниками загрязнения атмосферы, имеет важнейшее значение.

Чувствительность лишайников к атмосферному загрязнению отмечена еще в прошлом веке Гриндоном и Ниландером [4]. Лишайники способны аккумулировать из окружающей среды элементы в количествах, намного превосходящих их физиологические потребности. Отсутствие специальных органов водо- и газообмена и крайне низкая способность к авторегуляции приводят к высокой степени соответствия химического состава лишайников и окружающей их среды. Это качество определило широкое использование лишайников как аккумулятивных биоиндикаторов загрязнения среды тяжелыми металлами, соединениями фтора, серы, азота, а также радионуклеидами[2].

Установлено [1], что Co, Ni, Mo, Au присутствуют в лишайниках в тех же концентрациях, что и в высших растениях, а содержание Zn, Cd, Sn, Pb намного выше. Тяжелые металлы нарушают полупроницаемость клеточных мембран. Медь, ртуть и серебро индуцируют интенсивный выход калия даже в низких концентрациях [9]. Известно, что Zn локализуется внутри клеток лишайников, Pb – на клеточных стенках симбионтов, а Fe и Cu – на поверхности и/или межклеточных пространствах талломов [8]. Поэтому содержание последних, а именно: Fe и Cu, регулируется уровнем загрязненности ими воздуха в большей степени, в то время как внутриклеточная фракция изменяется в течение более длительных промежутков времени, так как ее стабильность обеспечивается барьерной функцией плазматической мембраны, которая препятствует процессам поступления и вымывания катионов металлов. Степень накопления тяжелых металлов в лишайниках, как и соединений серы, тесно связана со степенью загрязнения ими воздуха. Газообразный токсикант, неорганическая сера (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), непосредственно из атмосферного воздуха проникает в слоевица лишайников и накапливается в талломах [3]. Поэтому определение серы в талломах может быть использовано в качестве теста на загрязнение атмосферного воздуха сернистыми соединениями.

В настоящей работе приведены результаты анализа содержания тяжелых металлов и валовой серы в талломах эпифитного лишайника вида *Parmeliasulcata* Tayl., 1836 (сем. Parmeliaceae), собранных на территории г.Уфа Республики Башкортостан. Выбор данного вида в качестве объекта связан с толерантностью к атмосферному загрязнению и широкой распространенностью в городской среде. При выборе эпифитов как объекта исследования, в первую очередь, преследовались цели корректного выявления элементного состава талломов, практически исключаящие его субстратное происхождение.

#### Характеристика района исследования

В качестве района исследования рассмотрена территория крупного промышленного центра Южно-Уральского региона – г.Уфы, с населением более 1 млн человек. Город Уфа

расположен на берегу реки Белая, при впадении в неё рек Уфа и Дема, на Прибельской увалисто-волнистой равнине, в 100 км к западу от хребтов Башкирского (Южного) Урала. Уфа находится в северо-лесостепной подзоне умеренного пояса. Климат континентальный, достаточно влажный, лето тёплое, зима умеренно холодная и продолжительная [5].

#### Материалы и методы

Сбор образцов лишайников для анализов проводился в следующих точках: точка №1(54°48'N 56°08'E) – промзона в районе ТЭЦ-2 г. Уфа; точка №2(54°46'N 56°01'E) – аллея вдоль Проспекта Октября (центр Уфы с оживленным дорожным движением); точка №3 (54°49'N 56°03'E) – городской парк «Победы» (парковая зона в северной части города); точка №4 (54°42'N 55°57'E) – сад Салавата Юлаева (парковая зона в южной части города). В качестве фона (точка №5) выбран смешанный лес недалеко от д.СабаевоБуздякского района Республики Башкортостан, расположенный на значительном удалении от промышленных объектов и автодорог (54°53'N 54°27'E).

Сбор лишайников производился с березы повислой (*Betula pendula*) на высоте от 1,2 до 1,5 метров осенью 2010 года; в безосадковый период с целью избежания включения в образцы переувлажненных талломов лишайников. Образцы лишайников срезались вместе с корой. При сборе пренебрегались талломы размером в диаметре менее 5 мм. Лишайники, собранные с одного дерева (с одной экспозиции), помещались в общий пронумерованный пакет. При этом в дневнике указывались: дата сбора; место сбора; высота дерева; диаметр ствола; экспозиция; наклон ствола.

Определение концентраций тяжелых металлов в лишайниках проводилось на базе Управления государственного аналитического контроля г. Уфы. Для определения тяжелых металлов использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Метод атомно-абсорбционного анализа основан на резонансном поглощении света свободными атомами, возникающем при пропускании пучка света через слой атомного пара [7].

Навески образцов (1 г) подвергали кислотной минерализации. Полученный минерализат после охлаждения переносили в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, отфильтровывая неразложившуюся минеральную основу. После чего проводили измерение на спектрофотометре SHIMADZU AA 6200 и SHIMADZU AA 6800. Холостой и анализируемый раствор последовательно через капилляр вводили в горелку подготовленного к работе спектрофотометра и регистрировали атомное поглощение и массовую концентрацию элемента в анализируемом растворе.

Для определения валовой серы использовался турбидиметрический метод, который основан на осаждении иона сульфата хлористым барием и турбидиметрическом определении его в виде сульфата бария [10]. В качестве стабилизатора взвеси использовался глицерин.

При турбидиметрических измерениях помутнение, вызываемое суспензией, описывается уравнением:

$$D = k \cdot c \cdot l \quad (1.1)$$

Это отношение подобно уравнению Ламберта – Бера для поглощения света окрашенными растворами, поэтому для турбидиметрических измерений используются колориметры, фотоколориметры, спектрофотометры.

Турбидиметрическое измерение проводилось с использованием спектрофотометра UNICO 1201.

Перед анализом пробы минерализовались. В мерные колбы (100 см<sup>3</sup>) отбиралось 8 см<sup>3</sup> минерализата. К растворам проб прибавляли по 10 см<sup>3</sup> осаждающего раствора, тщательно перемешивали и доводили до метки дистиллированной водой. Раствор фотометрировали через 10 минут после добавления осаждающего раствора в кювете толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения при  $\lambda = 520$  нм.

Концентрация сульфатов определялась следующим образом:

$$c(SO_4^{2-}) = \frac{D \cdot V \cdot 1000}{k \cdot V_0 \cdot m}; \quad (1.2)$$

где:

D - значение оптической плотности;

V – объем раствора, мл;

V<sub>0</sub> – объем фильтрата, мл;

k – коэффициент калибровки (0.05);

m – масса навески, мг.

Результаты и обсуждение

Тяжелые металлы поступают в окружающую среду г.Уфы с выхлопными газами автотранспорта, атмосферными выбросами предприятий нефтепереработки, нефтехимии, энергетики, машиностроения и радиотехнических производств, сточными водами, твердыми бытовыми отходами.

В образцах лишайников определяли содержание следующих металлов: Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Co, V, Cr. Результаты анализа содержания тяжелых металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в талломах лишайника *Parmeliasulcata*

Точка отбора пробы	Содержание металлов, мг/кг									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	V	Ni	Cr	Cd	Co
№1	5062±1265	79±35	94±48	22±11	27±14	50±10	43±22	15±6	<0.05	<0.1
№2	8438±2109	200±70	183±73	64±33	44±23	30±46	23±11	15±6	<0.05	<0.1
№3	2148±537	60±27	24±12	22±11	20±10	-	17±8	-	<0.05	<0.1
№4	1924±481	56±25	64±33	19±9	16±8	-	15±7	-	<0.05	<0.1
№5	778±311	121±42	95±49	6±3	3,6±1,8	2±0,5	2±1	4±2	<0.05	<0.1

Установлен ряд накопления металлов лишайниками *Parmelia sulcata*, который имеет вид: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd. Наибольшая кумулятивная способность вида *Parmelia Sulcata* отмечается по отношению к железу (рисунок 1). Железо, по-видимому, действительно не столь остро влияет на жизненность талломов, так как накапливается в межклеточном материале в более высоких концентрациях. Его содержание относительно фоновой точки в точках №3 и №4 (парк «Победы» и сад Салавата Юлаева) выше в 2,5 раза, а в точках №1 и №2 (ТЭЦ-2 и Проспект Октября) в 7 и 10 раз соответственно.

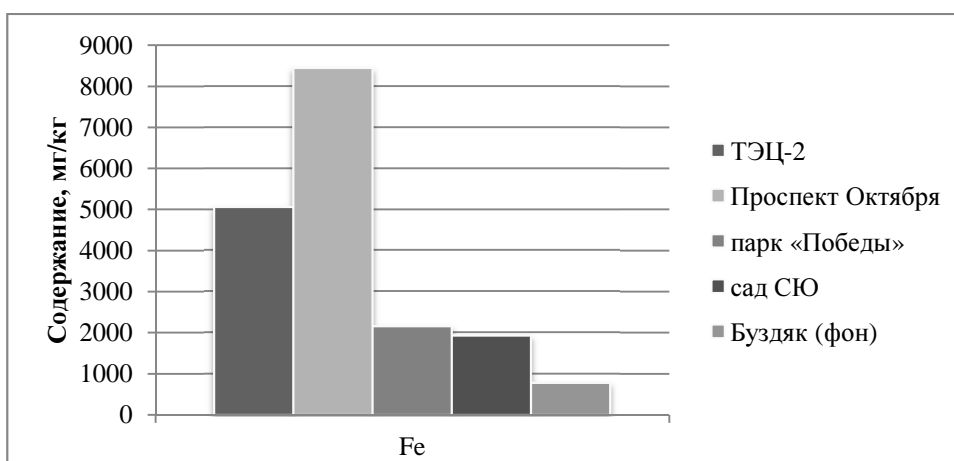


Рисунок 1. Содержание железа в лишайниках *Parmelia Sulcata*

Содержание остальных металлов в талломах *Parmelia Sulcata* графически представлено на рисунке 2. Отмечается относительно высокое содержание Zn и Mn, на основании чего можно сделать вывод о том, что воздух в Уфе наиболее загрязнен этими металлами. Некоторые из собранных образцов имели поперечную исчерченность, что является симптомом цинковой интоксикации [6]. Вероятно, это обусловлено уменьшением содержания пигментов, связанного с разрушением хлорофилла. Содержание кадмия и кобальта во всех точках оказалось ниже предела обнаружения прибора.

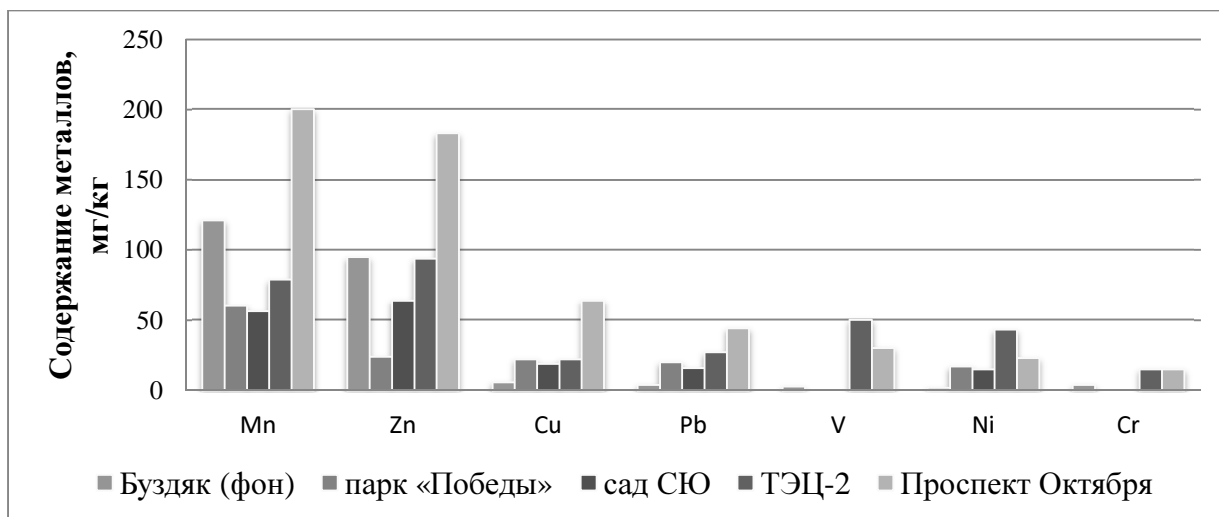


Рисунок 2. Содержание тяжелых металлов в лишайниках *Parmelia Sulcata*

Возле ТЭЦ-2 отмечено высокое содержание в лишайниках ванадия (50мг/кг) и никеля (43мг/кг), что, видимо, непосредственно связано с работой самого ТЭЦ-2. Относительно невысокое содержание остальных металлов возле ТЭЦ можно объяснить возможным расположением точки сбора в подфакельной зоне. Необходимы дальнейшие исследования для объяснения причин высокого содержания в фоновой зоне цинка (95мг/кг) и марганца (121мг/кг).

Значения по меди и хрому в несколько раз выше в лишайниках собранных возле ТЭЦ-2 (22мг/кг) и Проспекта Октября (64мг/кг), чем в лишайниках собранных в Буздякском районе (6мг/кг и 3,8мг/кг соответственно), а по ванадию, никелю и свинцу в точках, выбранных в черте города, фоновые значения превышены в 10-20 раз.

Анализ содержания тяжелых металлов в талломах лишайников за период 2007-2010 гг. показал, что количество всех металлов в слоевищах *Parmelia Sulcata* в рассматриваемых точках (точка №1(54°48`N 56°08`E), точка №2 (54°46`N 56°01`E)) увеличивается. Содержание железа возле ТЭЦ-2 выросло в 2,5 раза, в районе Проспекта Октября – в 2,6 раза (рисунок 3).

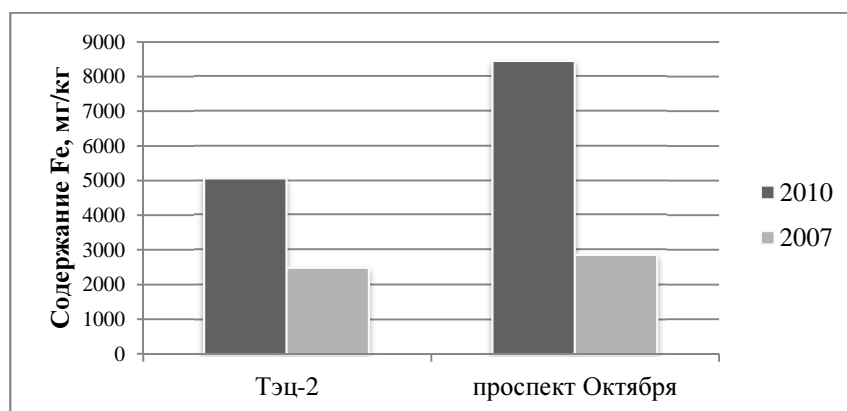


Рисунок 3. Изменение содержания железа в талломах лишайников *Parmelia Sulcata* в точках № 1 и №2 в 2007 и 2010 гг.

Содержание никеля, марганца в районе ТЭЦ увеличилось в 2–2,5 раза, цинка в 4, незначительны изменения по свинцу и меди (рисунок 4).

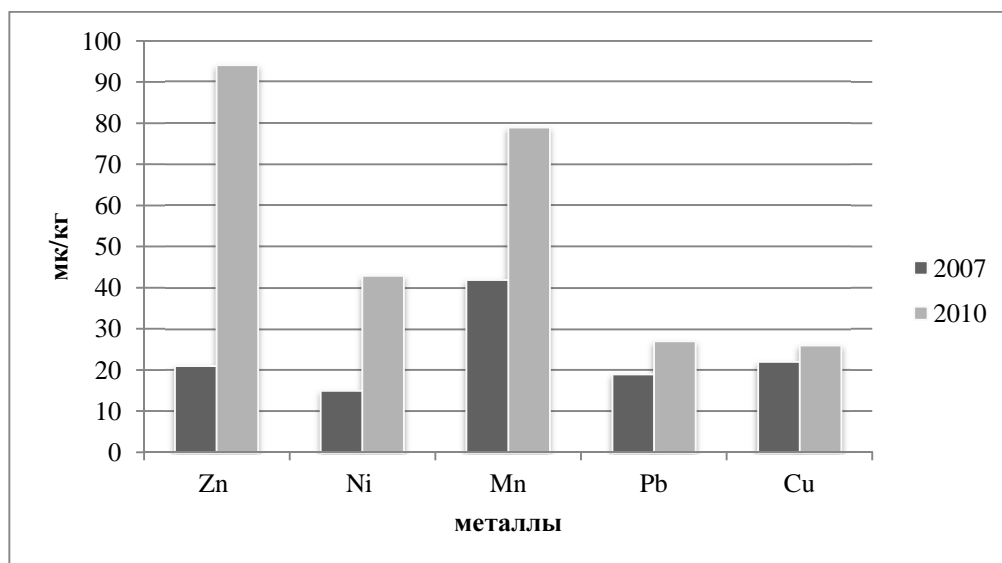


Рисунок 4. Увеличение содержания тяжелых металлов в лишайниках *Parmelia Sulcata* в точке № 1 в 2007 и 2010 гг.

Содержание марганца, свинца, никеля и меди в районе Проспекта Октября (центр города) в талломах лишайников увеличилось в два раза, почти в три раза больше стало цинка (рисунок 5).

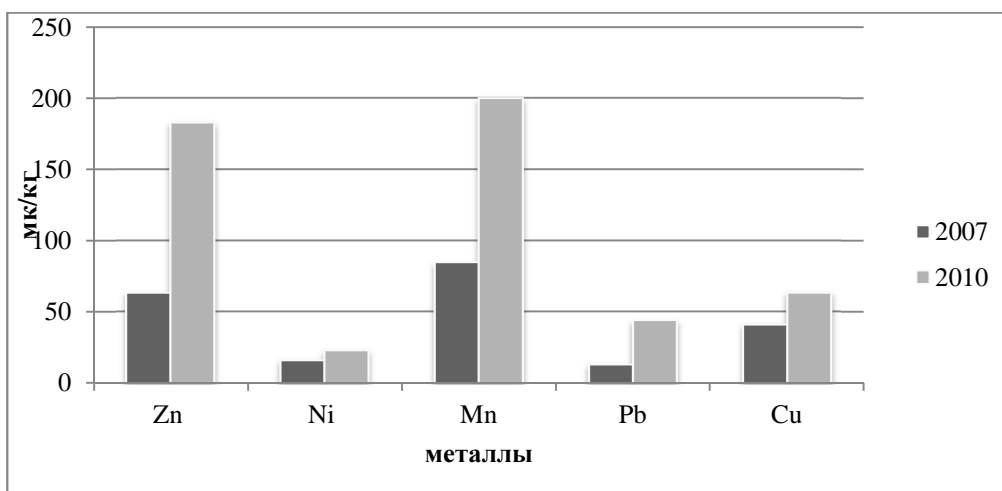


Рисунок – 5. Увеличение содержания тяжелых металлов в лишайниках *Parmelia Sulcata* в точке № 2 с 2007 по 2010 гг.

Анализ изучения данных за 2007 и 2010 гг. выявил значительную тенденцию по увеличению содержания тяжелых металлов в лишайниках *Parmelia Sulcata*, что свидетельствует об ухудшении состояния окружающей среды и одной из причин является увеличение количества автотранспорта.

Результаты определения валовой серы показали (таблица 2), что содержание серы в точке №1 (ТЭЦ-2) в 3 раза превосходит значение содержания в зоне с наименьшим антропогенным воздействием – №5(Буздяк) и в 2 раза – в точке №2 (Проспект Октября).

Таблица 2. Содержание валовой серы в талломах лишайника *Parmeliasulcata*

Точка отбора	D(S <sub>вал</sub> )	c(S <sub>вал</sub> ), мг/кг
№1	0,089	7 416
№2	0,038	3 166
№5	0,026	2 166

Высокое содержание концентрации валовой серы в лишайниках, собранных вблизи ТЭЦ-2, что, вероятно, обусловлено производственной деятельностью предприятия, а также выбросами автотранспорта, проходящего по трассе, расположенной в непосредственной близости от места сбора лишайников.

#### Выводы

Проведен анализ содержания тяжелых металлов: Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Co, V, Cr в лишайниках вида *Parmelia sulcata*. Отмечается относительно высокое содержание Zn и Mn, на основании чего можно сделать вывод о том, что воздух в Уфе наиболее загрязнен этими металлами. В промзоне отмечено высокое содержание в лишайниках ванадия и никеля. Значения по меди и хромю в несколько раз выше в лишайниках, собранных в промзоне и центре города, чем в лишайниках собранных в фоновой зоне. А по ванадию, никелю и свинцу в точках, выбранных в черте города, фоновые значения превышены в 10-20 раз.

Сравнительная оценка содержания тяжелых металлов в исследуемых точках в черте города за период с 2007 по 2010 г. в талломах лишайников показала увеличение концентрации загрязняющих веществ, а именно, в промзоне произошло увеличение количества цинка в 4 раза, в центре города цинка и железа – в 3 раза. Содержание остальных металлов увеличилось в 1,5–2 раза, что свидетельствует об ухудшении состояния окружающей среды г.Уфа и одной из причин - увеличение количества транспорта.

Проведен анализ содержания серы в лишайниках *Parmelia Sulcata* в выбранных точках. Валовое содержание серы возле ТЭЦ-2 г.Уфы (7416мг/кг) в 3 раза превосходит значение содержания в фоновой точке и в 2 раза значение в районе Проспекта Октября (центр города).Высокое содержание концентрации валовой серы в лишайниках, собранных в черте города, обусловлено производственной деятельностью предприятий урбанизированной территории, а также выбросами автотранспорта.



### Список использованной литературы

1. Аржанова В.С., Скирина И.Ф. Значение и роль лишеноиндикационных исследований при эколого-геохимической оценке состояния окружающей среды // География и природные ресурсы. – 2000. – №4. – С. 33–40.
2. Бязров Л.Г. Лишайники – индикаторы радиоактивного загрязнения. – М.: Изд-во КМК, 2005. – 476 с.
3. Горбач, Н.В.; Гетко, Н.В. Способ лишеноиндикации загрязнения атмосферного воздуха // Доклады Академии наук БССР. – 1979. – С.743–745.
4. Евлампиева Е.П., Панин М.С. Накопление цинка, меди и свинца лишайником в районе угледобывающего месторождения «Каражыра» // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – №314. – С. 196-200.
5. Климатология / Б. П. Алисов, Б. В. Полтораус. – М.: МГУ. – 1974. – 300 с.
6. Мейсурова А.Ф., Антонова Е.И., Хижняк С.Д., Рыжов В.А., Пахомов П.М. Результаты физико-химического анализа изменений химического состава слоевища *Hyrogimnia Physodes (L.) Nyl.* под воздействием солей тяжелых металлов // Вестник ТвГУ. Серия «Биология и экология». – 2009. №14. – С.221-232.
7. Определение тяжелых металлов в природных и сточных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени и в графитовой кювете. Количественный химический анализ меди и кадмия в природных и сточных водах методом атомной абсорбции: методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Оптические методы анализа» / Баш. Гос. Ун-т; сост.: Сафарова В. И., Шайдуллина Г. Ф., Хатмуллина Р. М., Сидельников А. В. – Уфа, 2008. – 48 с.
8. Шарунова И. П. Межвидовая и внутривидовая изменчивость накопления тяжелых металлов эпифитными лишайниками в градиенте токсической нагрузки.: дисс. ... канд. биол. наук.: 03.00.16. – Екатеринбург, 2008. – 119 с.
9. Шапиро И.А. Физиолого-биохимические изменения у лишайников под влиянием атмосферного загрязнения // Успехи современной биологии. – 1996. – Т.116. – № 2, – С. 158-169.
10. ПНД Ф 16.1:2:2.2.37-02 Методика выполнения измерений валового содержания серы в почвах, донных отложениях, грунтах турбидиметрическим методом. – М., 2002.

### Рецензенты:

Дубовик И.Е., д.б.н., профессор, ФГБОУ «Башкирский государственный университет», г. Уфа.

Шкундина Ф.Б., д.б.н., профессор, ФГБОУ «Башкирский государственный университет», г. Уфа.