

На правах рукописи

Алексеенок Юлия Владимировна

**Биоиндикация атмосферных выпадений металлов и металлоидов в Республике
Беларусь**

1.6.21. Геоэкология (географические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
географических наук

Калининград – 2021

Работа выполнена в Объединенном институте ядерных исследований

Научный руководитель:	Фронтасьева Марина Владимировна кандидат физико-математических наук, доцент, Объединенный институт ядерных исследований, лаборатория нейтронной физики.
Научный консультант:	Королева Юлия Владимировна кандидат географических наук, доцент, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Институт живых систем.
Официальные оппоненты:	Груздев Владимир Станиславович доктор географических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Государственный университет по землеустройству», архитектурный факультет, заведующий кафедрой строительства.
	Пунгин Артём Викторович кандидат географических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», Институт живых систем, доцент.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет»

Защита состоится «14» февраля 2022 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.2.273.01 при ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» по адресу: 236016, г. Калининград, ^[1]_{SEP}ул. А. Невского, д. 14, ауд. Скворечник, e-mail: tikuznetsova@kantiana.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Балтийского федерального университета им. И. Канта (г. Калининград, ул. Университетская, д. 2). Электронные версии диссертации и автореферата размещены на официальном сайте ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»: <https://kantiana-old.kantiana.ru/postgraduate/dis-list/alekseenok/>

Автореферат разослан «__» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Т.Ю. Кузнецова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Загрязнение атмосферного воздуха – глобальная проблема, связанная с переносом экотоксикантов на большие расстояния, что требует выработки единого механизма управления выбросами и методами контроля, формирования национальной политики в отношении регулирования трансграничных атмосферных переносов загрязняющих веществ. Значительный прогресс в оценке загрязнения атмосферного воздуха тяжелыми металлами и другими экотоксикантами связан с решениями, принятыми в рамках Конвенции Европейской Экономической Комиссии ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния и созданием Международной совместной программы оценки воздействия загрязнения воздуха на естественную растительность и сельскохозяйственные культуры (ICP Vegetation). Основная цель – изучение воздействия осаждения тяжелых металлов и азота на растительность, инструмент оценивания – покровообразующие виды мхов. Для количественной оценки накопления мхами следовых элементов, в том числе тяжелых металлов и металлоидов, в качестве референтных методов используются многоэлементный нейтронный активационный анализ (НАА), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и масс-спектрометрия.

С 2014 г. в 33 странах ЕС решением Европейского Комитета по стандартизации биомониторинг качества воздуха с наземными мхами *in situ* используется для пространственной оценки атмосферного загрязнения [SIST EN 16414-2014]. В Республике Беларусь и Российской Федерации метод, основанный на «моховой» технике не регламентирован, государственный стандарт (документ) для применения метода мхов-биомониторов в пространственной оценке загрязнения атмосферного воздуха по результатам биомониторинга отсутствует.

Степень разработанности темы. Министерство природных ресурсов Республики Беларусь ежегодно публикует данные об общих выбросах по As, Ni, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd и Hg от стационарных и мобильных источников. Однако атмосферные выпадения с использованием мхов-индикаторов до настоящего исследования оценивались лишь на небольших участках в рамках международной программы ICP-Vegetation, в 1995 г.

Объект исследования: лесные мхи-индикаторы многолетних атмосферных выпадений загрязняющих веществ на территории Республики Беларусь.

Предмет исследования: пространственные и временные закономерности загрязнения атмосферы и биосферы металлами и металлоидами.

Область исследования соответствует паспорту специальности 1.6.21 – Геоэкология по пунктам: 1.12. Геоэкологический мониторинг и обеспечение

экологической безопасности, средства контроля; 1.17. Геоэкологическая оценка территории. Современные методы геоэкологического картирования, информационные системы в геоэкологии. Разработка научных основ государственной экологической экспертизы и контроля.

Цель работы: выявление пространственных закономерностей атмосферных выпадений металлов и металлоидов в Республике Беларусь.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- адаптация методики оценки и определение элементного состава лесных плеврокарпных мхов *Pleurozium schreberi* и *Hylocomium splendens*;
- сравнительный анализ пространственно-временной динамики, характеризующей уровни загрязнения атмосферными выпадениями;
- картографическая визуализация распределения следовых элементов (металлов и металлоидов) на территории Беларуси;
- биогеохимическое зонирование изученной территории по степени контаминации металлами и металлоидами.

Основные защищаемые положения:

1. Методический подход к оценке пространственного распределения атмосферных выпадений металлов и металлоидов на основе бриомониторинга и интегральных показателей.
2. Качественный и количественный состав атмосферных выпадений в Республике Беларусь определяется: воздействием местных источников загрязнения, естественными причинами (природными) и трансграничным переносом, при этом основным фактором, формирующим качественный и количественный состав атмосферных выпадений, является местная промышленность, а характер распределения ареалов контаминации в первую очередь определяется направлением доминирующих ветров.
3. Территория Республики Беларусь дифференцирована по доминирующим ассоциациям элементов и степени атмосферного загрязнения на четыре биогеохимических зоны:
 - Минская возвышенность и сопредельные районы водораздельных лесных массивов (с преобладанием индустриальных источников Co, W, Pb);
 - Оршанско-Могилёвская равнина, преимущественно сельскохозяйственного воздействия (с доминированием литофильных элементов Sr, Hf, Th);
 - Прибужская равнина и Брестское Полесье с преобладанием трансграничного переноса (с ассоциацией элементов Sm, Sb, Zn);
 - Полоцкая и Приднепровская низина, Браславские гряды (фоновая территория).

Научная новизна работы:

- Впервые методика EN 16414-2014 «Окружающий воздух. Биомониторинг с использованием мхов» (принятая в странах ЕС) адаптирована к природным условиям Республики Беларусь;
- Впервые рассчитаны и картографически визуализированы многолетние пространственно-временные изменения содержания Al, As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn на изученной территории;
- Определены фоновые содержания металлов и металлоидов в двух массовых видах мхов *P. schreberi* и *H. splendens*;
- Выявлены биогеохимические различия атмосферных выпадений металлов и металлоидов, обусловленные природными и антропогенными факторами.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается корректной постановкой задач и обоснованным выбором методов исследования, регулярным контролем качества аналитических процедур. Представленные в работе результаты анализировались и сопоставлялись с известными экспериментальными данными других исследователей.

Практическое значение работы. Автором разработана сеть мониторинга атмосферных выпадений загрязняющих веществ на территории Республики Беларусь. Результаты исследования включены в базу данных Международной программы по оценке воздействия загрязнения воздуха на естественную растительность и сельскохозяйственные культуры, и отчеты для Экономической комиссии ООН. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при изучении тенденций загрязнения атмосферного воздуха в Республике Беларусь и сопредельных регионах, для контроля фоновых уровней загрязнения.

Апробация работы Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на Международных конференциях: «Балтийский регион – регион сотрудничества: 2019», The 32d ICP Vegetation Task Force meeting (Румыния, 2019), The 8th International Workshop on Biomonitoring of Atmospheric Pollution (BIOMAP 8), Дубна, 2018; «Сахаровские чтения 2018 г.: экологические проблемы XXI века» (Минск, 2018); The 31th ICP Vegetation Task Force meeting (Германия, 2018); XIV Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2017», (Минск, 2017); The 30th ICP Vegetation Task Force meeting (Польша, 2017); The 29th Task Force Meeting of the UNECE ICP Vegetation (Дубна, 2016); 23^d International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei, (Дубна, 2015), 28th ICP Vegetation Task Force meeting (Италия, 2015), Всероссийской научно-практической конференции «Мониторинг состояния здоровья, качества и образа жизни населения России. Влияние поведенческих факторов риска на здоровье населения» (Москва, 2011), 19th International Seminar on Interaction of

Neutrons with Nuclei, (Дубна, 2011), 24th ICP Vegetation Task Force meeting (Швейцария, 2011), 5th International Summer School on Nuclear Physics Methods and Accelerators in Biology and Medicine (Словакия, 2009), Lunch talk at SCK-CEN, (Бельгия, 2009), The 22 Task Force Meeting UNECE ICP Vegetation (Германия, 2009).

Публикации: По теме исследования опубликовано 8 работ. Из них 2 статьи опубликовано в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК; 3 статьи – в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science. Результаты исследования также вошли в 3 монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы; содержит 194 страницы, включая 54 рисунка, 19 таблиц, 210 библиографических ссылок, 7 приложений.

Благодарности. Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, всем сотрудникам сектора нейтронного активационного анализа и прикладных исследований Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований за организационную, техническую и экспериментальную помощь в подготовке диссертационного исследования, своим родным за всемерную поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, изложены защищаемые положения работы.

Глава 1. Атмосферный перенос загрязняющих веществ и международные программы мониторинга

В главе рассмотрены основные источники загрязнения атмосферного воздуха, описаны особенности промышленных выбросов, дальность переноса загрязняющих веществ, источники их поступления и описаны классы опасности. Рассмотрены как Международные программы в области охраны атмосферного воздуха, так и Европейские международные программы исследований переноса тяжелых металлов в воздушной среде. Особое значение придается Международной совместной программе по воздействию загрязнения воздуха на естественную растительность и сельскохозяйственные культуры, в соответствии с которой в странах Европы изучались критические уровни озона и атмосферных выпадений тяжелых металлов с использованием мхов-биомониторов. Охарактеризована система мониторинга атмосферного воздуха в Республике Беларусь, ее участие в международных программах. Особое внимание уделено программе биомониторинга атмосферных выпадений металлов и металлоидов.

Глава 2. Материалы и методика исследования

Беларусь – страна Восточной Европы с общей границей с Россией на севере и востоке, Литвой на севере, Латвией на северо-западе, на западе – Польшей и на юге – с Украиной. Протяженность с запада на восток составляет 650 км, а с севера на юг – 560 км. Площадь 207 600 км².

Повсеместно преобладает умеренно континентальный климат с частыми атлантическими циклонами. Средняя годовая температура воздуха от 7,4 °С на юго-западе до 4,4 °С на северо-востоке. Средняя температура января колеблется от - 4 °С до - 8 °С, июля – от +17 °С до +19 °С. Годовое количество атмосферных осадков составляет 550-650 мм на низинах и 650-750 мм на равнинах и возвышенностях.

Тип ландшафта – умеренно-континентальный лесной (восточно-европейский), с двумя подтипами ландшафтов: бореальным подтаежным (смешанно-лесные) и суббореальным полесским (широколиственные лесные). Дерново-подзолистые почвы в северных, восточных и центральных районах меняются на бурые лесные на западе, болотные, песчано-болотные и песчано-дерновые подзолистые в южных низменных районах. Около 1/3 территории занимают леса, примерно такую же площадь – болота и заболоченные луга.

Летом преобладают ветры западных и северо-западных направлений. Зимой же главенствуют юго-западные и западные ветры. В системе общей циркуляции атмосферы наблюдается периодическая смена зонального западного переноса воздушных масс на меридиональный перенос с перемещением воздушных масс с юга на север или с севера на юг. Характер атмосферной циркуляции определяет тип и свойства, приходящих на территорию страны воздушных масс.

Основные отрасли промышленности – машиностроение и металлообработка, электроэнергетика, химическая и нефтехимическая промышленность, лесная, деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная, а также легкая и пищевая промышленность. Наибольшее количество промышленных предприятий находится на территории Минской области. По официальным данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь локальными источниками выбросов тяжелых металлов в атмосферный воздух являются предприятия по производству чугуна и стали, предприятия химической промышленности, стационарное сжигание топлива в промышленности, коммерческом и бытовом секторе, нефтепереработка, электроэнергетика и мобильные источники. В период с 2005 по 2019 гг. на территории страны объемы выбросов снизились на 15%.

По результатам международной совместной программы мониторинга и оценки дальних переносов атмосферных загрязняющих веществ в Европе (ЕМЕП) за

многолетний период исследования (2005-2015 гг.) основной вклад в загрязнение Pb Беларуси от внешних источников вносили Польша, Украина, Германия, Словакия, Сербия, Италия, Румыния, на долю которых приходится около 55% от суммарного загрязнения территории этим поллютантом [Информация о загрязнении ..., 2012]. Суммарное выпадение Cd со стороны Польши, России, Германии, Украины, Словакии, Румынии, Италии составило 65%. С 1990 г. по настоящее время отмечается тенденция к снижению атмосферного переноса и выпадения Pb и Cd, в 2011 г. количество Pb уменьшилось в 10 раз, а Cd в 3,7 раз. При этом межконтинентальный перенос этих элементов остался на прежнем уровне. Атмосферные выпадения от внешних источников в основном характерны для западной, юго-западной и южной частей страны.

В соответствии с рекомендациями международной программы по оценке трансграничного переноса загрязняющих веществ (ICP Vegetation) автором разработана мониторинговая сеть для Беларуси с учетом местных особенностей (рис. 1). Плотность отбора проб в зависимости от местности составляла в среднем 1,5 образца с площади 30 на 30 км, также сетка была более плотной в местах рядом с крупными промышленными центрами для отслеживания возможного градиента концентраций. Отбор проб осуществлялся в сосновых лесах преимущественно мшистых, незначительно в вересковых и черничных, произрастающих на дерново-подзолистых почвах (северная и центральная части страны) и песчаных почвах на юге. Максимальные перепады высот в точках пробоотбора составляет 150 метров, что не оказывало влияния на аккумуляцию микроэлементов мхами [Økland и др. 1999; Szczepaniak и Biziuk 2003].

Сеть опробования составляла 70% от общей площади Беларуси. Всего было отобрано 269 образцов лесных мхов *Hylocomium splendens* ((Hedw.) Schimp) (10% от общего количества образцов) и *Pleurozium schreberi* ((Brid.) Mitt.), широко распространенных в поясе умеренных климатических зон, обладающих одинаковыми аккумуляционными способностями, и наиболее часто используемые в биомониторинге.

Сбор образцов проходил с конца июля по сентябрь. Для анализа отбирали зеленые и зелено-коричневые сегменты мхов, примерно соответствующие 3-5 летнему возрасту, на участках вдалеке от городов и поселков, на расстоянии более 300 м от больших дорог, и более 100 м от проселочных.

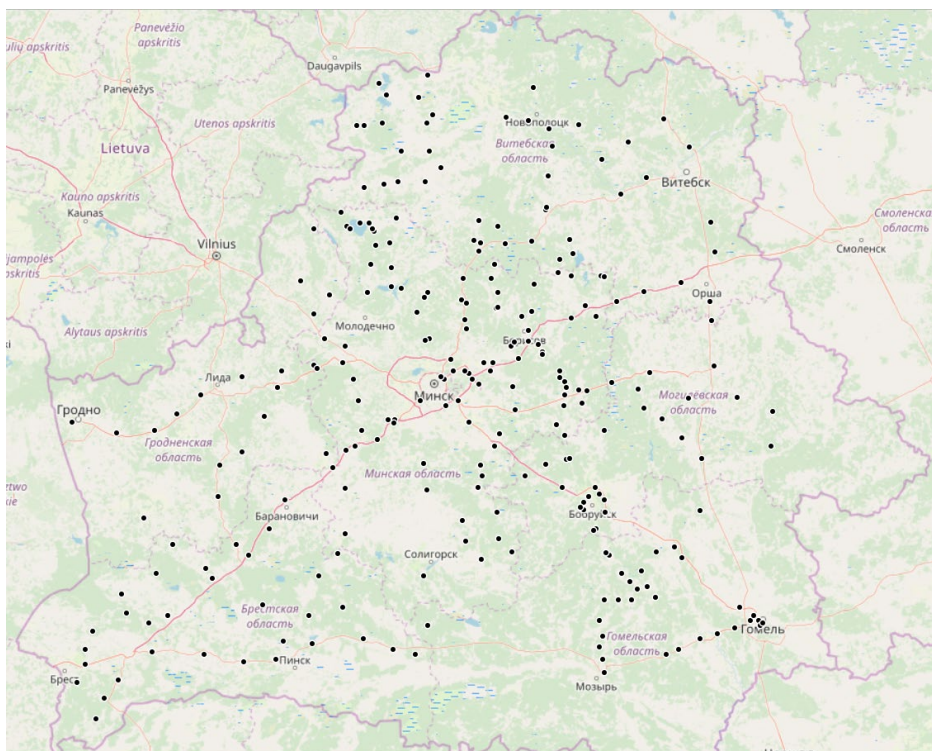


Рисунок 1. Схема пробоотбора мхов – индикаторов атмосферных выпадений металлов и металлоидов на территории Республики Беларусь

В каждой точке методом конверта отбирали 5 подобразцов одного вида мхов. Пробы очищались от видимых загрязнений и хранились в бумажных пакетах.

Элементный состав определяли методами нейтронно-активационного (НАА) и атомно-абсорбционного (ААС) анализа Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Подготовку образцов к облучению проводили в специально оборудованной химической лаборатории, мох тщательно очищали от постороннего мусора, высушивали в течение 48 часов при температуре 30–40 °С до постоянного веса и таблетировали с помощью пневматического пресса. Образцы после термической обработки массой около 0,3 г. упаковывали в полиэтиленовые пакеты для короткого облучения и в алюминиевую фольгу для длительного облучения. Погрешности определения для большинства элементов были в пределах 10–15%, а на уровне чувствительности метода – 30% и более. Качество анализа обеспечивалось с помощью сертифицированных эталонных материалов IAEA 336 (лишайник, МАГАТЭ), SRM 1575 (иглы сосны, NIST), IAEA 359 (капуста, МАГАТЭ), IAEA 433 (морские отложения, МАГАТЭ), SRM 2710 (почва, NIST), SRM 2711 (почва, NIST), SRM 1633c (угольная зола, NIST), навески которых облучали в одинаковых условиях с исследуемыми образцами [Алексеенок и др, 2015].

Концентрации Cd, Cu и Pb в пробах мхов определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра iCE 3300 AAC с электротермической (графитовой печью) атомизацией (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Калибровочные растворы готовили из исходного раствора массой 1 г/л (стандартный раствор AAC; Merck, DE). Контроль качества проводился с использованием сертифицированных NIST стандартных образцов SRM 1570a (листья шпината) и SRM 1575a (сосновые иглы).

Визуализация пространственных данных осуществлена в программе ArcMap 10.3, с использованием базовой карты OpenStreetMap. Для десяти геоэкологически значимых элементов были построены карты распределения по разным годам за исследованный период. Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения Statistica 11 и Numbers (версия 5.1).

Степень накопления элементов мхами оценивали через коэффициенты биологического поглощения [Добровольский, 1998]. Для выявления взаимосвязей между элементами использовали матрицу линейных коэффициентов корреляции Пирсона, принимая во внимание только значимые значения, при $p=0,01$ (99% достоверно) и $p=0,05$ (95% достоверно). По значениям $r^2 < 0,3$ выявляли слабую связь, 0,3-0,4 – среднюю, 0,5-0,75 – высокую, и $> 0,75$ – значительную. Отрицательное значение означает, что привнос одного элемента вызывает вымывание другого. Для определения возможных источников загрязнения использовали факторный анализ (ФА), в котором корреляционные связи определялись меньшим числом независимых факторов, в данном случае — конкретным набором элементов. Для пространственного ранжирования территории применялся метод главных компонент (МГК).

Интегральную оценку состояния территории выполнили с использованием индексов загрязнения. Для идентификации происхождения элементов рассчитывали фактор обогащения (EF) - соотношение содержания элементов во мхах, земной коре и аэрозоле относительно реперного элемента:

$$EF = (x/Sc)_{\text{мох}} / (x/Sc)_{\text{земная кора}} \quad (1)$$

$$EF = (x/Sc)_{\text{мох}} / (x/Sc)_{\text{аэрозоль}} \quad (2)$$

Геоэкологическое состояние территории определяли по коэффициентам загрязнения (CF) мхов [Fernández, 2001; Hakanson, 1980] и геоаккумуляционному индексу $I_{(geo)}$ [Inengite, 2015; Guan, 2014]:

$$CF = \frac{C_{эл}}{C_{фон}} \quad (3)$$

$$I_{(geo)} = \log_2 \left(\frac{CF}{1,5} \right) \quad (4)$$

где C_s – содержание элемента в образце мха, $C_{фон}$ – фоновое содержание элемента. Фоновые содержания элементов во мхах рассчитывались как среднее значение по выборке за исключением минимально-аномальных значений (среднее $\pm 2\sigma$) [Беус и др.,

1976] - 0,16 (As), 0,30 (Cd), 0,26 (Co), 5,1 (Cu), 436 (Fe), 392 (Mn), 1,02 (Ni), 2,67 (Pb), 0,1 (Sb), 1,26 (V), 35 (Zn). CF<1 – показывало отсутствие загрязнения, CF=1-2 – территория считалась условно чистой, CF=2-3,5 – слабое загрязнение, CF=3,5-5 – среднее, CF=8-27 – сильное, CF >27 – критичное.

Для четырнадцати токсичных и/или канцерогенных элементов (Al, As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Mn, Sb, Ba, Co, Fe, Se) рассчитан единичный индекс загрязнения Single Pollution Index (PI) - отношение содержания в образце мха к среднему содержанию в “эталонном растении” (не загрязненном) [Markert и др. 2015].

Потенциальный экологический риск (Er) загрязнения тяжелыми металлами определяли по коэффициенту токсического ответа, определяемому для каждого элемента.

$$Er = Tr \times CF \quad (5)$$

где Tr – коэффициент токсического ответа элемента, а CF – коэффициент загрязнения. Для описания фактора риска использовали следующие градации: Er < 40 – риск низкий; 40 ≤ Er < 80 – умеренный; 80 ≤ Er < 160 – значительный; 160 ≤ Er < 320 – высокий; Er ≥ 320 – очень высокий экологический риск.

Оценка уровня загрязнения атмосферного воздуха экологически опасными химическими элементами проводилась с применением суммарного показателя (Kз) и индекса уровня загрязнения (PLI), которые рассчитывались для каждой точки пробоотбора.

$$K_z = CF - (n - 1) \quad (6)$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n} \quad (7)$$

Полагали, что при Kз<8 – загрязнение отсутствовало, 8-16 – соответствовало низкому, 16-32 – среднему, 32-128 – высокому уровням загрязнения. При Kз>128 квалифицировали уровень загрязнения как очень высокий.

Индекс PLI <1 фиксировал отсутствие загрязнения, равный 1 показывал нижний порог, чем больше PLI, тем выше уровень загрязнения атмосферного воздуха.

Для оценки степени экологического риска, связанного с содержанием тяжелых металлов в воздухе, рассчитывали индекс потенциального экологического риска:

$$RI = \sum_{i=1}^n Er^i \quad (8)$$

где n – количество элементов и Er – фактор экологического риска для каждого элемента. Критерии оценки: если RI < 90 – уровень потенциального экологического риска низкий, при 90-180 – умеренный, а при 180-360 – высокий.

Глава 3 Эколого-геохимическая оценка атмосферных осадений металлов и металлоидов в Республике Беларусь

Методами нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализа в покровобразующих видах мхов *H. splendens* и *P. schreberi*, собранных с 2005 по 2015 гг. определяли содержание 30 элементов: Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Th, U, V, W, Zn

Особенности аккумуляции металлов мхами выявлялись по основным статистическим характеристикам: среднему, медиане, стандартному отклонению (SD), стандартной ошибке (SE) и коэффициенту вариации (CV). Распределение большинства экологически значимых элементов оказалось близко к нормальному. По коэффициенту вариации выявлена различную степень однородности выборок элементов: Cl, Mn, Se, Br, I, W, Au, Cd (CV > 100% – крайне неоднородная выборка), K, Zn (70-100% – сильно неоднородная), Hf и Pb (50 - 70% – недифференцированная); по остальным элементам распределение содержаний характеризуется однородностью.

Для выявления кумулятивной способности мхов вычисляли коэффициент биологического накопления элементов. Наиболее высокое средство лесные мхи *P. schreberi* и *H. splendens* проявляют к биогеохимически активным циклическим элементам Cl, K, Mn, Zn, Se, Br, I, W, Au, Cd, активно накапливают Co, Rb, Sr, Sb, Cs, Hf, Pb. Мхи также активно поглощают токсичные As, Se и др.

Значительная положительная корреляция ($r^2 > 0,75$; $p = 0,05$) установлена между Al, V, Sc, Fe, Co, La, Tb, Hf, Th, U, характерными для земной коры [Башкин, 2004], а также между парами элементов антропогенного происхождения Zn-W; Fe-W, Co, Sb и Sr-Ba. Высокая степень связности ($r^2 > 0,5$) при $p = 0,05$ установлена между Na - Mg, Al, Cl, Ca, Br, Sb, Ba, Sm, U; Ca - V, Co, Zn, Br, Sr, Cd, Ba, Mg, La; Cu - Fe, Co; Cd - Zn, Sr, Ca; Pb - Fe, Zn, Cd, W; Fe - Zn, Sb; Sm - Sb, La, Th, W; Br - Al, Ca, Sc, V, Fe, Co, Ba, La, Tb, Th; Rb-Cs. Предположительно, часть этих связей и отношений определяются влиянием ветрового переноса атмосферных выпадений и процессами выщелачивания растительных остатков [Lazo и др., 2020; Steinnes, 2000].

Коэффициент обогащения мхов относительно земной коры K, Ca, Cl, Mn, Zn, Rb, I, Br, Cd, Cu, Sb, Cs, Au составил $EF > 10$, а относительно аэрозолей $EF < 1$ (рис.2). Все эти элементы относительно мобильны на земной поверхности, обладают высокой растворимостью, некоторые образуют летучие соединения, способные к переносу в атмосфере [Chiarenzelli и др, 2001]. Основной их источник – осаждение частиц почвы, пыли и др. из атмосферы.

Значения коэффициента CF показали слабое загрязнение мхов Ni (CF=2.5), и возможное загрязнение (CF=1-2) Mg, K, Cl, Mn, Cu, As, Se и т.д. Содержание других

элементов находилось на фоновом уровне. Слабое загрязнение мхов никелем подтверждено значением гео-аккумуляционного индекса ($I(\text{geo})=0,74$).

Величина индекса E_f по потенциально опасным элементам (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) показала низкий уровень экологического риска за весь период наблюдений.

Для ряда элементов антропогенного происхождения V, Cr, Al, Pb установлено уменьшение содержания во мхах, в то же время уровень содержания Ni, Zn, As, Cd, Cu увеличился, что подтверждается официальной статистикой по выбросам этих элементов в годы, предшествующие пробоотбору.

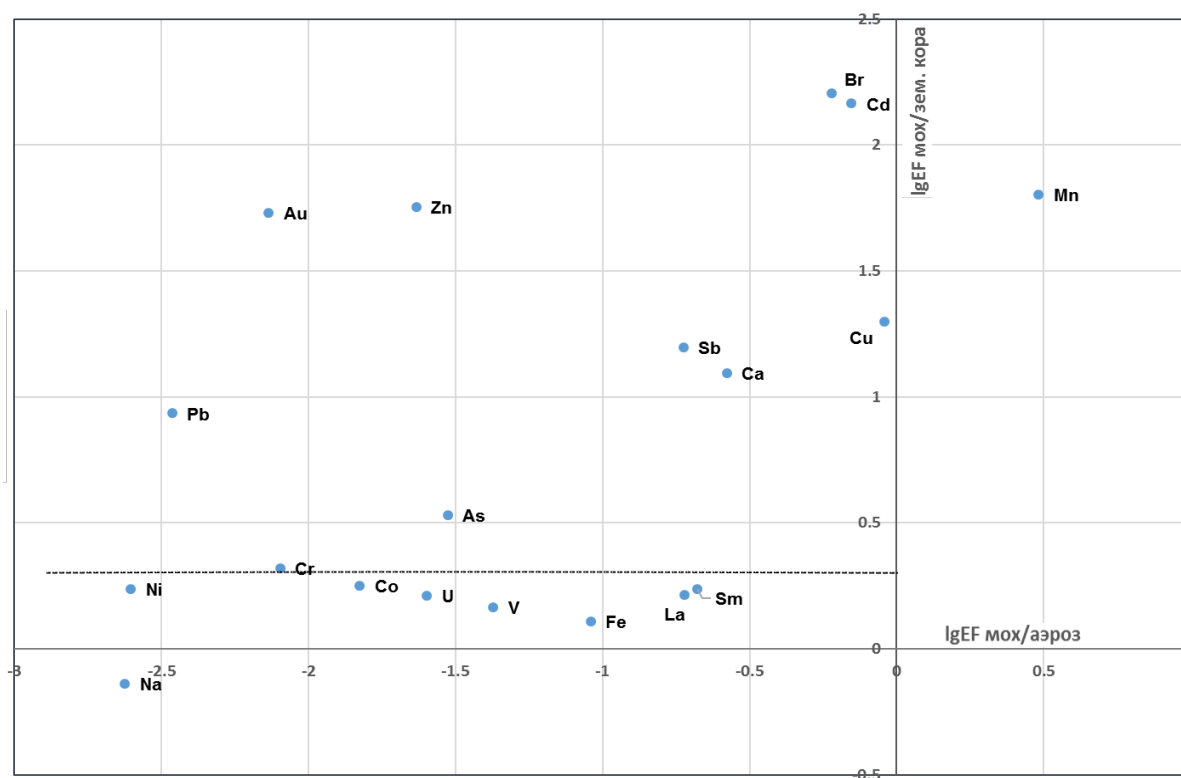


Рисунок 2. Фактор обогащения (EF) мхов относительно почвы и аэрозолей воздуха

В массивах с дерново-подзолистыми почвами, расположенными вблизи промышленных центров (Бобруйск, Борисов, Жодино, Минск) происходило уменьшение содержания тяжелых металлов во мхах, хотя на нескольких участках зафиксировано двукратное увеличение Ni, Sb, Zn по сравнению с 2005 г., что указывает на местные источники привноса. Участки с повышенным содержанием Cu, Co, Pb, Fe, Sb и Br приурочены к лесным массивам Минской возвышенности (Минск, Жодино), и это связано с воздействием предприятий тяжелого машиностроения. В зоне воздействия Белорусского металлургического завода (Жлобин) в Приднепровской низине увеличилось содержание Sb и Fe. В северной части в лесных массивах Брагавской гряды и Полоцкой низины выявлено наименьшее содержание изучаемых элементов.

По приоритетным загрязнителям V, Cr, As, Fe, Ni во мхах Беларусь значительно экологичнее, чем другие европейские страны (рис. 3).

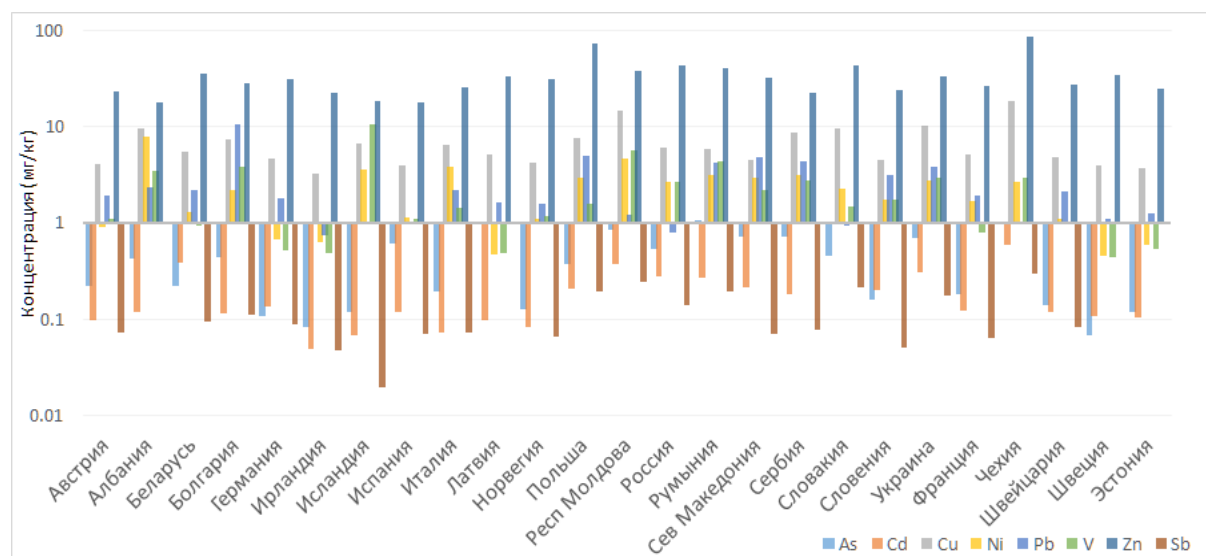


Рисунок 3. Медианные значения концентраций, мг/кг (логарифмическая шкала) изучаемых элементов в 3-5-летнем приросте *P. Schreberi* и *H. Splendens* в странах Европы, 2015 г.

Таким образом, по результатам факторного анализа определены основные биогеохимические ассоциации химических элементов, их пространственные дифференциации, возможные источники загрязнения. Методом главных компонент выделено три фактора с наибольшим вкладом в дисперсию данных.

Фактор 1 формирует ассоциацию – Na, Al, Sc, V, Fe, As, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Hf, Ta, Th и U. Вероятнее всего он связан с почвенным влиянием, максимумы зафиксированы вблизи сельскохозяйственных полей. За исследованный период значение фактора существенно не менялось.

Фактор 2 – наиболее вероятный источник – выбросы промышленных предприятий в виде ассоциаций – W, Se, Pb, Au, Cr, Zn, As, Sb, Co, Cu, Zn, Cd, локализуемых соответственно розе ветров.

Фактор 3 связан с постоянством биохимических процессов в клетках мхов и других растений, концентрирующих ассоциацию элементов – Cl, Ca, Sr, Rb, Cs [Steinnes, 1995]. За исследованный период значение этого фактора существенно не менялось.

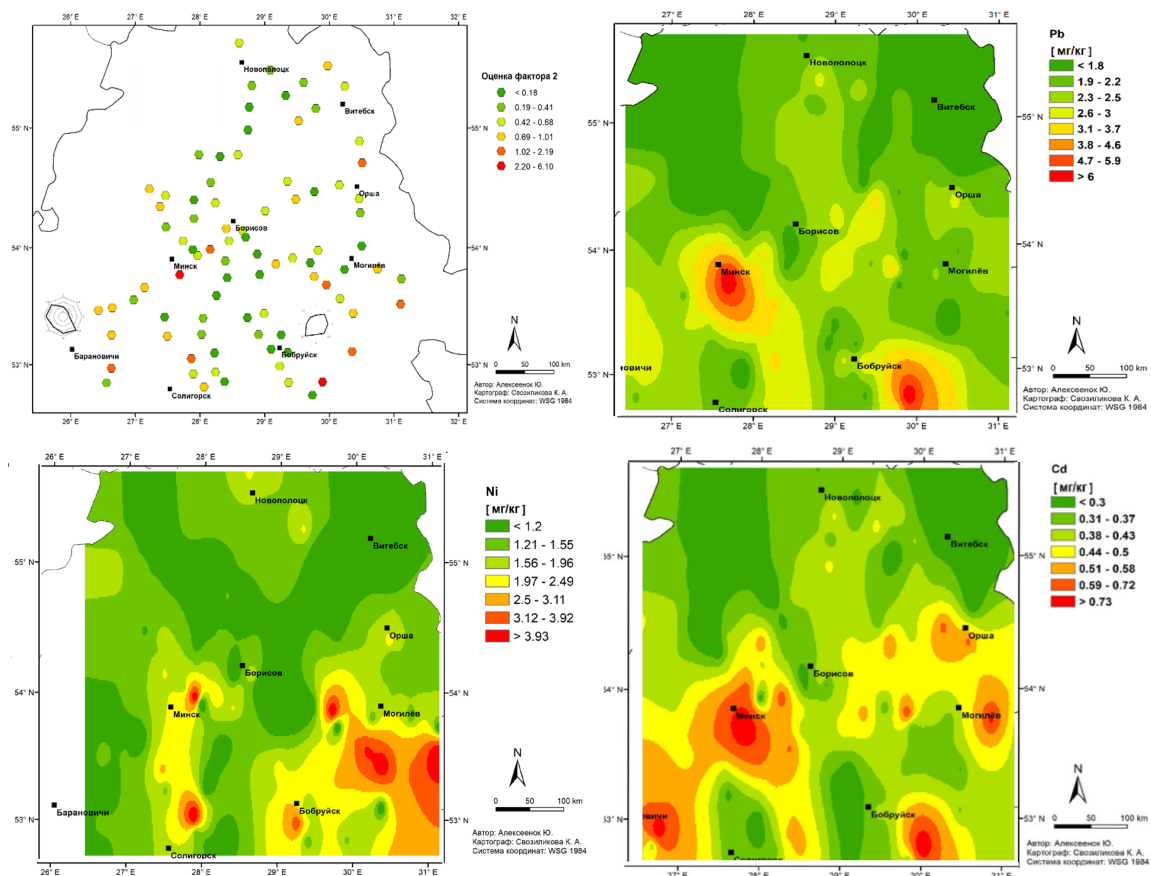


Рисунок 4. Факторная нагрузка (F2) и пространственные распределения кадмия, никеля и свинца, 2015 г.

В 2005 г. высокий уровень суммарного показателя загрязнения металлами атмосферного воздуха ($K_z=56$) был отмечен на Минской возвышенности. К 2015 г. он снизился до среднего значения ($K_z=24$). В других регионах вариация концентраций металлов и металлоидов во мхах за исследованный период была незначительной и большая часть исследуемой площади соответствовали чистой территории ($K_z < 8$) [Алексеев и др., 2021].

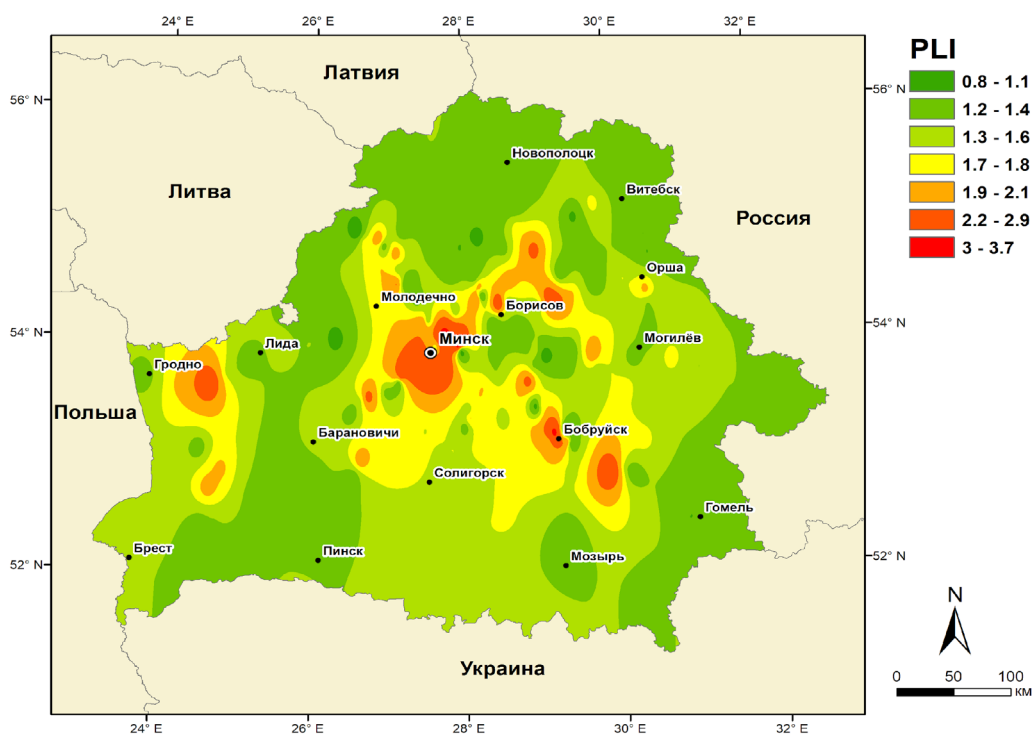


Рисунок 5. Пространственное распределение индекса загрязнения (PLI) территории Республики Беларусь

По PLI выявлена приуроченность максимальных значений к центральной урбанизированной части Беларуси, охватывающей Минскую, Витебскую, Могилевскую области с крупными промышленными центрами (рис. 5). Наибольшее загрязнение лесных мхов тяжелыми металлами установлено в Минской области, в которой расположена половина всех промышленных предприятий и проживает около 35% населения страны. Около 5% исследованной лесной зоны считается незагрязненной, 9% соответствует нижнему порогу загрязнения, на остальной части индекс варьирует от умеренного уровня (69%) до сильного (17%). Форма распространения ареала загрязнения соответствует розе ветров с доминированием западных направлений.

Для биогеохимического зонирования территории провели кластеризацию результатов количественного элементного анализа мхов с использованием метода главных компонент (МГК). Кластеры 1, 3 и 4 характеризуют территории с антропогенным загрязнением (рис. 6). Для лесных массивов, юго-западной части (Брестская область), характерно накопление мхами Zn, Sb, возможно вследствие трансграничного переноса (кластер 1).

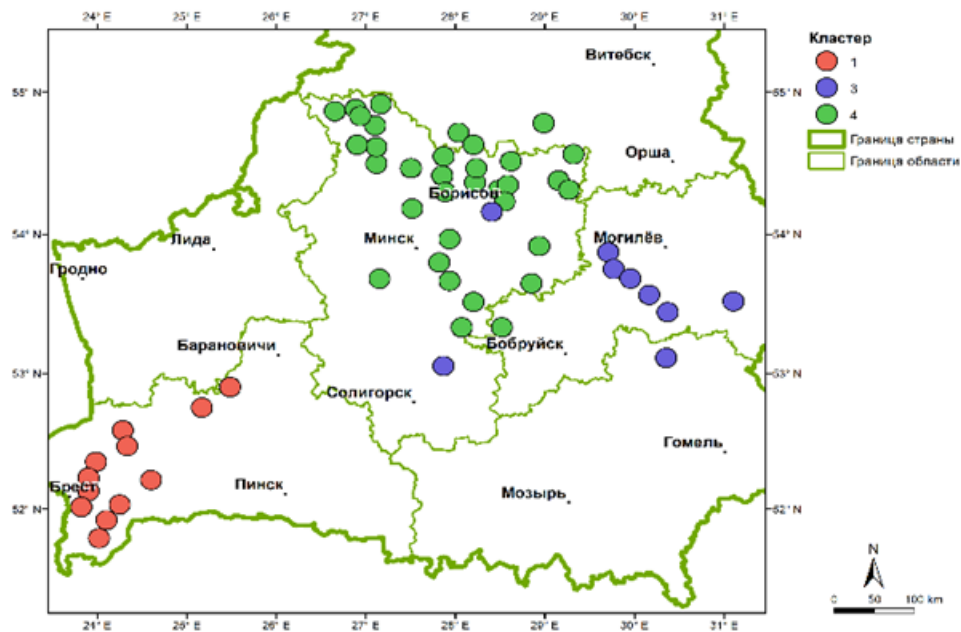


Рисунок 6. Кластеры антропогенных элементов - загрязнителей

Восточная Могилёвская область с ассоциацией литофильных элементов Sr, Fe, Th, Hf природного происхождения формирует кластер 3, а Минская возвышенность с прилегающими к ней территориями отнесена к 4 кластеру с типичными для него W, Au, Co, Cl. Относительно незагрязненные участки с ассоциациями элементов растительного и почвенного происхождения объединены в кластеры 2 и 5 (рис.7).

Комбинация биогеохимически активных элементов Br, K, Rb, Mg, As повторяется в центральной и северной частях Беларуси. Кластер 2 расположен на землях 3-х ландшафтных провинций с общими для них сосновыми лесами и преобладанием дерново-подзолистых почв. В кластер 5 объединены участки равномерно распределенные по всей Беларуси с доминированием элементов земной коры (La, Al, Fe, Sc).

За весь период с 2005 по 2015 гг. наблюдалось снижение содержания во мхах V, Cr, Al, Pb. По официальным данным фонового мониторинга в Березинском заповеднике выявлено снижение среднегодовых фоновых концентрации Cd и Pb в воздухе на 30 и 40%, соответственно. Содержание Cr, Cu, Ni, Zn в промышленных выбросах значительно снизилось. Тенденция к снижению As, Pb и Cd проявилась с 2012 г.

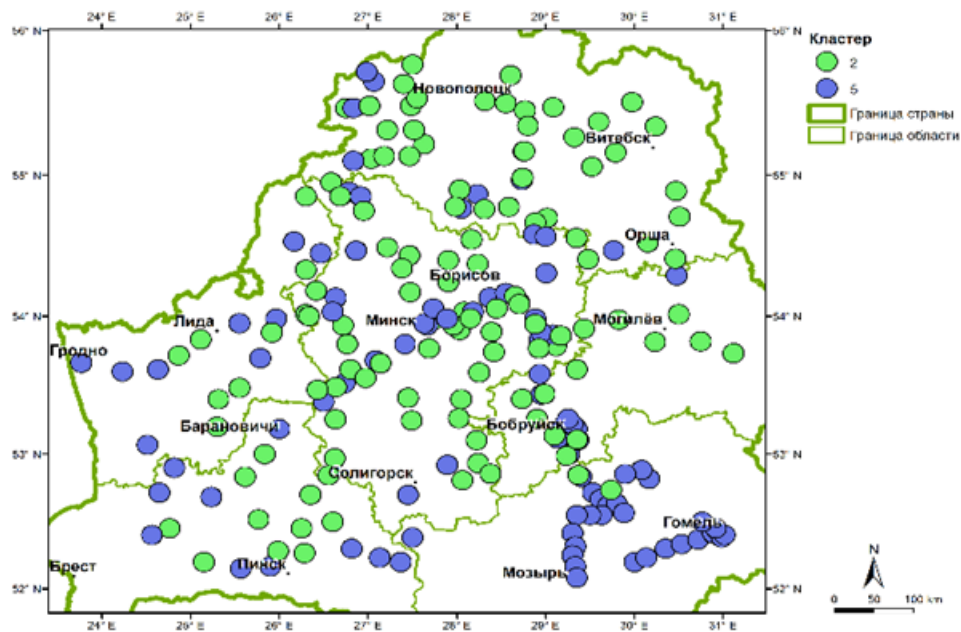


Рисунок 7. Кластеры с преобладанием ассоциаций природных элементов аккумулярованных мхами

В большинстве европейских стран в период с 1990 г. по 2015 г. сокращение выбросов привело к снижению трансграничного переноса металлов и металлоидов и, как следствие, к уменьшению их доли в атмосферных выпадениях. Выбросы Pb с 1990 г. уменьшились на 90%, Cd и Hg - почти на 70%. Согласно данным Европейского Агентства по окружающей среде с 2009 г. наблюдается стабилизация выбросов Pb, Cd и Hg [Industrial pollution country profiles, 2020].

Сравнением результатов бриомониторинга в Европе в рамках программы МСП по растительности [Frontasyeva и др, 2020] также выявлены тренды в сторону уменьшения эмиссий загрязняющих веществ. Установлено снижение Al на 22%, Pb на 38%, V на 28%. Однако при этом увеличились концентрации As на 50%, Cu на 16%, Cd на 84%. Содержание Fe и Ni не изменилось. Увеличение содержания некоторых элементов во мхах вероятно связано с выбросами предприятий теплоэнергетики, систем отопления в коммерческом и бытовом секторах, от мобильных и иных источников.

Тенденция к стабилизации выбросов в странах Евросоюза с 2015 по 2020 гг. [Industrial pollution country profiles, 2020], а также выбросов от стационарных источников в Беларуси [Охрана окружающей среды, 2019] не выявили трендов в атмосферных выпадениях металлов и металлоидов на изучаемой территории. Для контроля трансграничного переноса в 2020 г. были отобраны пробы в лесных массивах Брестской области и в Беловежской Пуще. В результате их анализа было выявлено, что в Беловежской пуще, хотя и незначительно, по сравнению с Брестской областью, выше содержание Cr, As и Cd, а уровень накопления As и Ni в 2 раза выше фоновых значений.

В лесах Брестской области выше контаминация мхов V, Co и Ni. Для контроля временной изменчивости трансграничного переноса на одних и тех же участках пробоотбора в Брестской области сравнили среднее содержание следовых элементов во лесных мхах. Содержание V, Cr, Co, Ni, As, Cd, Sb варьирует незначительно с тенденцией к снижению с 2010 г. по 2020 г. Резкой изменчивости содержания металлов приоритетной группы загрязнителей за изученный период не наблюдалось. Прослежена тенденция снижения уровня накопления мхами V и Pb на 28% и 38%, соответственно, и увеличению содержания As и Cd на 50% и 80%, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексной геоэкологической оценки атмосферных выпадений с применением методики бриомониторинга, статистической обработки данных и ГИС-технологий на значительной части территории Республики Беларусь (70%) выявлены наиболее существенные факторы пространственной дифференциации осадений металлов и металлоидов.

Основные выводы:

1. Содержание металлов-токсикантов приоритетной группы: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn в лесных мхах соответствует региональным фоновым уровням на севере (Полоцкая низина и Браславские гряды) и юге Беларуси (Приднепровская низина). Превышение фона в два и более раз по Co, Ni, Pb, Zn характерно для центральной (Минская возвышенность, Центральнoбeрезинская равнина – Минская область), юго-западной (Прибужская равнина, Брестское Полесье – Брестская область) и восточной части (Центральнoбeрезинская равнина – Могилевская область) республики.
2. С использованием коэффициента биологического поглощения (Кб), выявлено сродство мхов *P.schreberi* и *H.splendens* не только по физиологически значимым для растений: Cl, K, Mn, Zn, Br, но и не участвующих в метаболизме Se, Cd, W (Кб>10). Интенсивное накопление характерно также для Co, Rb, Sr, Sb, Cs, Hf, La, Pb (Кб>1), чем подтверждается аккумуляция мхами металлов и металлоидов из атмосферных выпадений. Элементы земной коры (в труднорастворимой форме): Sc, Ce, Sm, Th, U (Кб <1) не аккумулируются мхами.
3. Атмосферные выпадения на всей изученной территории связаны с несколькими источниками: природными (в результате выветривания и выщелачивания горных

пород, минералов, разложения растительных остатков и др.) и антропогенными (местные источники и трансграничный перенос): 1) Na, Al, Sc, V, Fe, As, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Hf, Ta, Th и U характерные для земной коры, содержание во мхах связано либо с их естественным физиологическим уровнем, либо с аккумуляцией пылевых частиц в результате ветрового переноса; 2) W, Se, Pb, Cr, Zn, As, Sb, Co, Cu, Zn, Cd, накопившиеся в тканях мхов в результате неметаболического проникновения – элементы аккумулярованные вместе с атмосферными выпадениями техногенного происхождения, от локальных источников и в результате трансграничного переноса; 3) Ba, Br, Ca, Cl, Mg, Sr – подвижные ионы, играющие важную роль в биогеохимических процессах, обусловленных как гомеостазом, так и аккумуляцией из атмосферных осадений.

4. Обогащение (контаминация) мхов металлами и металлоидами происходит двумя путями с формированием определенных элементных ассоциаций: 1) в результате процессов выветривания, пылевого разноса, твердых неорганических и органических частиц техногенного происхождения, захватываемых листьями-чешуйками мха (Ni, Co, U, V, Fe, La, Sm); 2) Cr, As, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Ca, Br поступают преимущественно с атмосферными осадками (аэрозолями).
5. Оценка общего экологического состояния изученной территории (CF, Igeo) показала слабое ее загрязнение никелем (CF=2,5; Igeo=0,74) и возможную (CF = 1-2) контаминацию Mg, Cl, K, Sc, Mn, Cu, As, Se, Br, Rb, Sr, Ba, La, Sm, Hf, Pb.
6. По уровню (PLI) 69% исследованной территории с характеризуется умеренным загрязнением, 17% – сильным (Минская и Ошмянская возвышенности, Центрально-Березинская равнина); максимальные уровни наблюдаются в зоне воздействия промышленных центров – Минска, Бобруйска, Борисова, Жлобина. В целом характер распространения металлов и металлоидов соответствует розе ветров, с преобладающими западными направлениями атмосферного переноса.
7. Потенциальный экологический риск в целом – низкий (62-70 RI), с тенденцией к снижению уровня загрязнения (Кз) в наиболее уязвимых районах (Минская область).
8. По биогеохимическим особенностям накопления металлов и металлоидов мхами выделены зоны: 1) западная и юго-западная части Беларуси, для которых характерна ассоциация As, Cr, Co, Sb, Zn; 2) центральная зона (Минская и южная часть Витебской области) со значительным вкладом локальных источников Cu, Cd, Fe, Zn, W, Co, Sb, Pb; 3) восточная зона (Могилевская область) для которой характерны Sr, Fe, Th, Hf.
9. По результатам биомониторинга 2015 г. уровень накопления металлов лесными мхами в Беларуси выше чем в Латвии: As и Cd – в 4 раза, V, Ni – в 2 раза, Pb – в

1,5 раза. По сравнению с Польшей, Россией, Украиной концентрация в лесных мхах Беларуси V, Fe, Ni, Cu, As, Sb, Pb – в 1,5 и более раз меньше, а Cd – в 1,5 раза больше.

10. Анализ многолетней динамики содержания металлов и металлоидов в лесных мхах Беларуси выявил тенденцию увеличения атмосферных выпадений As и Cd, но с существенным снижением V и Pb. На реперных участках трансграничного переноса в Брестской области с 2005 по 2020 гг. содержание Fe, Zn, As, Sb увеличилось на 20-30%.

Публикации по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

1. **Алексеенок Ю.В.**, Вергель К.Н., Юшин Н.С.. Оценка уровней загрязнения территории Республики Беларусь атмосферными выпадениями тяжелых металлов с использованием биоиндикации // Успехи современного естествознания. 2021. №10. С. 43-50.
2. **Алексеенок Ю.В.**, Фронтасьева М.В., Т.М. Островная Т.М., Окина О.И.. Метод мхов-биомониторов, НАА и ААС в исследовании воздушных загрязнений Беларуси // Проблемы региональной экологии. 2015. №4. С. 126-134.

Публикации, учитываемые в базах цитирования Scopus и Web of Science

3. **Aleksiyenak Y.**, Frontasyeva M. A ten-year biomonitoring study of atmospheric deposition of trace elements at the territory of the Republic of Belarus // Ecological Chemistry and Engineering S. 2019. Vol. 26, № 3. P. 455-464.
4. Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R. , **Aleksiyenak Y.**, Blum O. ,... Frontasyeva M., and al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots“ remain in 2010 // Environmental Pollution. 2015. № 200. P. 93-104
5. Harmens H., Norris D.A, Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., **Aleksiyenak Yu.**, Blum O., and others. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe // Environmental Pollution. 2010. № 158. P. .3144-3156

Монографии

6. Frontasyeva M., Harmens H., Uzhinskiy A.,Chaligava O. and the participants of the moss survey. (2020) Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond. Report of the ICP Vegetation Moss

Survey Coordination Centre, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, 80 pp. ISBN 978-5-9530-0508-1

7. Harry Harmens, David Norris, Gina Mills...Yu. V. **Aleksiayenak**... and the participants of the moss survey. Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long term temporal trends in Europe. Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, United Kingdom, 2013, 63 pp. ISBN:978-1-906698-38-6;
8. Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R. , **Aleksiayenak** Y., Blum O.,... Frontasyeva M., Godzik B.,and al. European Atlas: Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005), UNECE ICP Vegetation. United Kingdom, July 2008, 51 pp. ISBN: 978-1-85531-239-5.

Алексеенок Юлия Владимировна

**БРИОИНДИКАЦИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И
МЕТАЛЛОИДОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Подписано в печать 15.12.2021 г.
Формат 60 × 90 1/16. Усл. печ. л. 1,5
Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано Полиграфическим центром
Балтийского федерального университета им. И. Канта
236022, г. Калининград, Гайдара, 6