

Фронтасьева М.В.

Сектор нейтронного активационного анализа, Научно-экспериментальный отдел физики ядра, Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

V ОБЩЕНАЦИОНАЛЬНЫЙ
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ФОРУМ РОССИИ

Дубна 11-12 июля 2003

Об участии ОИЯИ в европейской программе Организации объединенных наций «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе - оценки на основе анализа мхов-биомониторов»

Одним из важнейших аспектов в решении задач охраны окружающей среды и здоровья человека является контроль качества атмосферного воздуха. К наиболее опасным загрязнителям окружающей среды относятся тяжелые металлы (ТМ). В большинстве европейских стран потребность в изучении последствий их воздействия на окружающую среду и здоровье человека привела к созданию национальных и международных программ по биомониторингу атмосферных выпадений тяжелых металлов. Данные об атмосферных выпадениях ТМ и других токсичных элементов собираются на основе анализа мхов-биомониторов, служащих аналогом аэрозольных фильтров. Под эгидой Комиссии ООН по трансграничному переносу атмосферных выпадений в Европе (UNECE ICP Vegetation) каждые 5 лет издается Атлас атмосферных выпадений тяжелых металлов. В докладе сообщается об вкладе международного коллектива Сектора нейтронного активационного анализа ЛНФ ОИЯИ в этот Атлас, начиная с 1995 года. Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов в ряде стран участниц и неучастниц ОИЯИ (Болгария, Польша, Румыния, Словакия, Западная Украина, Македония, Северная Сербия и Босния), включая ограниченный район Центральной России (Тульская область, Север Московской и часть Тверской и Ярославской областей) позволило выявить и оценить ареалы этих загрязнений на исследованных территориях и провести сравнение с уровнями аналогичных загрязнений в странах Западной Европы. Несомненная ценность этих работ с точки зрения возможности использования полученных данных для оценки риска воздействия воздушных загрязнений тяжелыми металлами на здоровье населения должна способствовать широкому внедрению метода мхов-биомониторов в России.

Об участии ОИЯИ в программе «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе....»

ФРОНТАСЬЕВА М.В.

Введение

Метод мхов-биомониторов, в сочетании с ядерно-физическими аналитическими методами анализа, регулярно используется в течение последних 25 лет в странах Западной Европы для изучения атмосферных выпадений ТМ, а за последние 10 лет он нашел распространение и в странах Восточной Европы. В ряде европейских стран потребность в изучении последствий воздействия тяжелых металлов на окружающую среду привела к созданию национальных и международных программ по биомониторингу атмосферных выпадений тяжелых металлов. В рамках международной программы «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе - оценки на основе анализа мхов-биомониторов» [1] с периодичностью в 5 лет под эгидой ООН издается Европейского Атласа атмосферных выпадений ТМ. Цель этой программы — качественно и количественно охарактеризовать распределение региональных атмосферных выпадений в Европе, выделить местоположение важных источников загрязнения ТМ и дать ретроспективную картину сравнения с такими же исследованиями, повторяющимися каждые 5 лет. Концентрации ТМ в мхах хорошо коррелируют с атмосферными выпадениями, а переход к абсолютным величинам содержания ТМ в воздухе через калибровку по общему количеству осадков достаточно прост [2].

Организация Объединенных Наций создала специальную Экономическую Комиссию для Европы, которая призвана формировать научную политику стран, подписавших Конвенцию ООН в области изучения критических уровней озона и оценки атмосферных выпадений тяжелых металлов в Европе по методологии, основанной на одномоментном сборе и анализе мхов-биомониторов (Task Force Meeting of the UNECE ICP Vegetation). Информацию о деятельности этой Комиссии можно найти на сайте Интернета <http://icpvegetation.ceh.ac.uk>. В 1998 году 36 стран, в том числе и Россия, подписали

Конвенцию ООН по контролю выбросов ТМ в атмосферу с помощью биомониторинга (Протокол Архуса). Ближайшей целью деятельности этой Комиссии является сбор информации по атмосферным загрязнениям тяжелым металлам в 2005 году в соответствии с Протоколом Архуса.

Начиная с 1995 года Сектор нейтронного активационного анализа ЛНФ ОИЯИ принимает участие в Европейской программе «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе — оценки на основе анализа мхов» («*Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe — Estimations Based on Moss Analysis*»). Первым вкладом в Атлас 1995/1996 [3] года были результаты по Восточным Карпатам Румынии [4]. В 1999 году проект Сектора НАА (руководитель проекта М.В. Фронтасьева) «Исследование атмосферных выпадений тяжелых металлов в некоторых промышленных регионах России, Польши, Румынии, Чешской республики, Болгарии и Словакии с использованием метода мхов-биомониторов и ядерно-физических методов анализа и ГИС-технологий» был включен в проблемно-тематический план Объединенного института ядерных исследований и поддержан грантами Полномочных Представителей Польши [5], Болгарии [6], Чешской республики, Словакии [7] и двумя грантами Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) — для проведения работ на Южном Урале [8] и Румынии [4, 9]. Силами Сектора НАА ЛНФ ОИЯИ были также проведены пилотные исследования в Центральной России (Тульская область [10], Тверская и Ярославская области [11] на Западной Украине [12], в северной Сербии и Боснии [13], а в 2002 года - в Македонии [14] совместно со специалистами этих стран.

С помощью НАА на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне было проанализировано более 2000 образцов и в конце 2002 года результаты были переданы в Комиссию ООН по трансграничному переносу атмосферных загрязнений в Европе для включения в Европейский Атлас Атмосферных



выпадений 2000/2001 года [15].

Для очередного одновременного сбора мхов в 2005 году в дополнение к перечисленным странам Сектор НАА ЛНФ ОИЯИ планирует проведение работ на территории Беларуси, Грузии, Молдовы и Турции. Предварительные результаты по биомониторингу европейской части Турции (Thrace Region) представлены на Пятой Генеральной Конференции Балканского физического общества в 2003 году [16].

Аналогичные пилотные проекты были реализованы в Секторе НАА ЛНФ ОИЯИ совместно с учеными Китая [17,18] и Южной Кореи [19]. Еще две азиатские страны-участницы ОИЯИ – Монголия и Вьетнам – проявили интерес к сотрудничеству с Сектором НАА в Дубне.

Метод мхов-биомониторов

Мхи эффективно концентрируют большинство ТМ и др. микроэлементов из воздуха и осадков. Более того, они не имеют корневой системы и, следовательно, вклад других источников, кроме атмосферных выпадений, в большинстве случаев ограничен. Некоторые типы мхов (*Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, *Hypnum copressiforme*) распространены в широком интервале умеренных климатических зон, а их растущая часть такова, что годовой прирост может быть легко идентифицирован. Сбор образцов несложен, анализ мхов значительно проще, чем осадков, период экспозиции может быть точно определен - обычно для анализа берется трехлетний прирост мха.

Ядерно-физические методы анализа: НАА и ААС

Применение нейтронного активационного анализа (НАА) для исследования мхов-биомониторов позволяет определить до 45 элементов: Ag, Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, Hg, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, V, U, W, Yb, Zn, Zr. Важные с экологической точки зрения элементы Cd, Cu, Hg, Pb определяются дополнительно, методом атомной абсорбционной спектрометрии (ААС). Определяемый набор элементов существенно превышает число элементов (отмечены жирным шрифтом), которые включаются в Европейский Атлас. Не все из вышеперечисленных элементов являются элементами-загрязнителями воздуха, они определяются многоэлементным анализом без существенных дополнительных затрат и могут быть использованы в качестве трэйсеров трансграничного переноса воздушных масс.

НАА проводится на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ в Дубне с использованием активации эпитеп-

ловыми нейтронами наряду с полным спектром нейтронов. Измерение наведенной гамма-активности проводится с помощью Ge(Li) детекторов с разрешением 2,5-3 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co , а также HPGe детектора с разрешением 1,9 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co . Для обработки гамма-спектров и расчета концентраций элементов используется пакет программ, разработанный в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка. Содержания элементов рассчитываются как относительным методом с использованием аттестованных эталонных материалов Lichen-336 (лишайник, МАГАТЭ), DK-1 (Датский мох), Pine Needles (иглы сосны, NIST), так и абсолютным методом с использованием ядерных констант.

ААС проводится в аналитической лаборатории Геологического института РАН с использованием спектрометра Перкина-Элмера (Perkin-Elmer) для определения Cd, Cu, Hg и Pb методом пламенной атомизацией.

Погрешность определения концентрации для большинства элементов лежит в пределах 5-10%, и лишь в некоторых случаях составляет 20-25%.

Аналитические особенности обоих методов описаны в цитируемых выше статьях [4-19].

Заключение

Существующие данные по концентрации тяжелых металлов во мхах от предыдущих одновременных сборов, а также от планируемого в 2005 году очередного сбора и анализа являются неоценимым источником информации для международных переговоров и оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Создание Комиссии ООН по изучению трансграничного переноса воздушных загрязнений явилось следствием озабоченности уровнем накопления тяжелых металлов в экосистемах и их воздействием на окружающую среду и здоровье человека. Данные по одномоментному сбору мхов-биомониторов на больших территориях позволяют оценивать как пространственные, так и временные тренды (концентрации) тяжелых металлов, а

также идентифицировать области с высоким уровнем атмосферных в результате трансграничного переноса воздушных загрязнений. Для подобного анализа чрезвычайно важно, чтобы сбор образцов проводился по всей Европе. Большой вклад в эти исследования вносит сектор нейтронного активационного анализа ЛНФ ОИЯИ.

Несмотря на то, что Россия, наряду с другими 36 странами, подписала в 1998 году Конвенцию ООН по контролю выбросов ТМ в атмосферу (Протокол Архуса), исследования с помощью биомониторинга до сих пор не нашли должной финансовой поддержки в России. Реализация мониторинговых проектов на территории Европейской России позволит внести вклад России в общеевропейскую систему мониторинга в Европе и будет способствовать внедрению этой хорошо апробированной методологии для изучения ареалов загрязнений атмосферными выпадениями ТМ в России, особенно на территориях, подверженных сильному атропогенному воздействию. Независимо от Европейского Атласа, силами российских специалистов с привлечением современных ГИС технологий, (географических информационных систем), разработанных в России, может быть создан Атлас атмосферных выпадений ТМ и других токсичных элементов на территории Европейской России. Базовыми организациями для реализации этой задачи могли бы стать Объединенный институт ядерных исследований и Международный университет «Природа, общество, человек» в Дубне.

Благодарности

Интернациональный коллектив Сектора НАА ЛНФ ОИЯИ выражает глубокую благодарность проф. Э.Стейннесу (Норвежский университет науки и технологии, Трондхейм), одному из основоположников теории и практики биомониторинга, эксперту МАГАТЭ, за постоянное внимание к работам Сектора НАА в этом направлении. Успехи Сектора были бы невозможны без поддержки этих работ Дирекцией ОИЯИ в рамках нового научного направления ОИЯИ – Науки о жизни.



Литература

- [1] E. Ruhling. *Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe - estimations based on moss analysis*. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Nord, 1994:9.
- [2] T. Berg and E. Steinnes. *Use of mosses (Hylocomium splendens and Pleurozium schreberi) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values*. *Environmental Pollution*, Vol. 98, No. 1 (1997) p. 61-71.
- [3] E. Ruhling and E. Steinnes *Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995-1996*. *NORD Environment*, NORD 1998:15 (1998).
- [4] A. Lucaciu, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, Ye.N. Cheremisina, C. Oprea, T.B. Progulova, S. Spiridon, L. Staicu, L. Timofte, *Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Romania Studied by the Moss Biomonitoring Technique Employing Nuclear and Related Analytical Techniques and GIS Technology*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 240, No. 2, 457-458, 1999.
- [5] K. Grodzinska, M. Frontasyeva, G. Szarek-Lukaszewska, M. Klich, A. Kucharska-Fabis, T. Ostrovnaya, S.F. Gundorina. *Trace element contamination in industrial regions of Poland studied by moss monitoring*. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 87, No. 3, 255-270, 2003.
- [6] J. Stamenov, M. Iovchev, B. Vachev, E. Gueleva, L. Yurukova, A. Ganeva, M. Mitrikov, A. Antonov, A. Strentz, Z. Varbanov, I. Batov, K. Damov, E. Marinova, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, L.P. Strelkova. *New results from air pollution studies in Bulgaria (Moss Survey 2000-2001)*. Preprint JINR, E14-2002-204, Dubna, 2002 (Submitted to International Journal "Balkan Ecology").
- [7] M. Florek, M.V. Frontasyeva, B. Mankovska, K. Oprea, S.S. Pavlov, E. Steinnes, I. Sykora. *Air pollution with heavy metals and radionuclides in Slovakia studies by the moss biomonitoring technique*. JINR preprint, E3-2001-155, Dubna, 2001. *Proceedings of the 9th Int. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-9)*, May 23-26, 2001, Dubna, Russia.
- [8] M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, S.M. Lyapunov, V.D. Cherchintsev, I.L. Smirnov, *Biomonitoring of Heavy Metal Deposition in the South Ural Region: Some preliminary results obtained by nuclear and related techniques*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 245, No.2, 415-420, 2000.
- [9] O.A. Culicov, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, O.S. Okina, Zs. Santa, R. Todoran. *Atmospheric deposition of heavy metals around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studied by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 254, No. 1 (2002) 109-115.
- [10] E.V. Ermakova, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes. *Investigation of atmospheric deposition of heavy metals and other elements in the territory of Tula Region by means of moss biomonitors*. JINR Preprint, P-14-2002-15, 2002, Dubna (submitted to the Russian Journal of Ecology, Yekaterinburg) (in Russian).
- [11] E.V. Ermakova, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, E.A. Povtoreiko, E. Steinnes. *Air pollution studies in Central Russia Using the moss biomonitoring technique and Neutron Activation Analysis*. *Proceedings of BioMAP-3*, 21-25 September, 2003, Bled, Slovenia (in press).
- [12] O. Blum, O.A. Culicov, M.V. Frontasyeva. *Heavy metal deposition in Ukrainian Carpathians (Zakarpattia and Chernivtsi regions): regional biomonitoring*, *Proceedings of the EuroBionet 2002*, 2-6 November 2002, Stuttgart.



- [13] M.V. Frontasyeva., T.Ye. Galinskaya, M. Krmar, M. Matavuly, S.S. Pavlov, D. Radnovich, E. Steinnes. *Atmospheric deposition of heavy metals in Serbia studies by moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology. Preprint JINR, E18-2002-144, Dubna, 2002 (Submitted to Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry).*
- [14] L. Barandovski, M. Cekova, V. Urumov, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov, A.S. Sazonov, E.A. Povtoreiko. *Air pollution studies in R.Macedonia using moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and GIS technology (Poster at UNECE ICP Meeting, 27-30 January, 2003, Slovenia), JINR Preprint, 2003 (in press).*
- [15] *Heavy Metals in European mosses: 2000/2001 survey, UNECE ICP Vegetation. Editors: A.Buse, D. Norris, H. Harmens, P. Buser, T. Ashenden and G. Mills. Centre for Ecology&Hydrology, University of Wales Bangor, United Kingdom, March 2003, pp.45.*
- [16] Mahmut Союкун, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, S.S. Pavlov, A.S. Sazonov, A.Y. Зотук, Мьневлер Союкун, А. Зайэр. *Air pollution study in the Thrace Region, Turkey. Book of Abstracts, Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, BPU-5 (25-29 August, 2003, Vrnjacka banja, Serbia and Montenegro).*
- [17] J. Shao, Z. Zhang, Z. Chai, X. Mao, Y. Lu, O. Stan, M.V. Frontasyeva, P. Wu. *Study of concentration of heavy metals deposited from atmosphere by mosses. Journal of Nuclear and Radiochemistry, Vol. 24, No. 1, 2002, p. 6-11 (in Chinese).*
- [18] Z. Zhang, O. Stan. *Study of epiphytic mosses using as biomonitors of heavy metal atmospheric deposition by INAA. Workshop of 4th National Instrumental Analysis and Sample Preparation, May 19-25, Chengdu, Sichuan Province, P. R. China, 2000; Modern Instruments Application & Maintenance, No. 2, May 2000, p. 25-31.*
- [19] Y.S. Kang, K. Guinyun, M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov. *Biomonitoring in South Korea using moss, lichens and tree bark. In Proceedings, Workshop on Nuclear Data Production and Evaluation., August 25-25, 2001, Pohang, Korea, p.35.*

