

УДК 546.3: 581.5:504.3.054:504.064.36

МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ

Омарова Нурия Молдагалиевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева (ЕНУ)

Нургалиева Диана Жаныбековна, магистр кафедры химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева (ЕНУ)

Нуркасымова Махаббат Улановна, преподаватель кафедры химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева (ЕНУ)

Фронтасыева Марина Владимировна, кандидат физико-математических наук, начальник сектора нейтронного активационного анализа и прикладных исследований отдела ядерной физики Лаборатории нейтронной физики им. Франка Объединенного института ядерных исследований

Моржухина Светлана Владимировна, кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна»

Кабдулкаримова Кульбану Кабдулкаримовна, кандидат химических наук, преподаватель Государственного университета им. Шакарима

Аннотация

Метод мхов-биомониторов был применен для оценки атмосферного выпадения тяжелых металлов (ТМ) и других микроэлементов в Юго-Восточной, Северо-Восточной, Северной и Центральной частях Казахстана в рамках программы ООН по воздуху Европы (UNECE ICP Vegetation). Семьдесят восемь образцов мхов были собраны летом и осенью 2015 года, а тридцать пять образцов мхов – летом 2016 года. 46 элементов определили методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 в лаборатории Нейтронной Физики Объединенного Института Ядерных Исследований (ОИЯИ). Для прогноза и оценки состояния окружающей среды в последние десятилетия все большее распространение получают методы, основанные на биоиндикации. Данная тема актуальна, поскольку оценка загрязнения атмосферного воздуха является важной задачей охраны окружающей среды. Основной целью работы является определение степени загрязнения токсичными элементами с помощью мхов-биоиндикаторов районов Казахстана.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: биомониторинг, мхи-биоиндикаторы, тяжелые металлы, радионуклиды.

ENVIRONMENTAL MONITORING IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN ON THE CONTENT OF HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES

Omarova Nuria Moldagalievna, Candidate of Biological Sciences, associate professor of the Department of Chemistry of the Eurasian National University n.a. L.N. Gumilev (ENU)

Nurgalieva Diana Zhanybekovna, Master of the Department of Chemistry of the Eurasian National University n.a. L.N. Gumilev (ENU)

Nurkasimova Mahabbat Ulanovna, lecturer of the Department of Chemistry of the Eurasian National University n.a. L.N. Gumilev (ENU)

Frontasyeva Marina Vladimirovna, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Neutron Activation Analysis and Applied Research Sector, Nuclear Physics Division, Neutron Physics Laboratory n.a. I.M. Frank at the Joint Institute for Nuclear Research

Morzhukhina Svetlana Vladimirovna, Candidate of Chemistry, Head of the Department of Chemistry, New Technologies and Materials of the State University “Dubna”

Kabdulkarimova Kulbanu Kabdulkarimovna, Candidate of Chemical Sciences, lecturer at the State University. n.a. Shakarim

Abstract

The moss biomonitor method was used to assess the atmospheric deposition of heavy metals and other trace elements in the Southeast, North-East, North and Central parts of Kazakhstan within the framework of the UNECE ICP Vegetation program. Seventy-eight moss samples were collected in summer and autumn 2015, and thirty-five moss samples in summer 2016. 46 elements were determined by neutron activation analysis at the IBR-2 reactor in the Neutron Physics Laboratory of the Joint Institute for Nuclear Research (JINR). For the prediction and assessment of the state of the environment in recent decades, methods based on bioindication are becoming increasingly widespread. This topic is relevant, since the assessment of air pollution is an important task of protecting the environment. The main goal of the work is to determine the degree of contamination by toxic elements with the help of moss-bioindicators of the regions of Kazakhstan.

KEYWORDS: biomonitoring, moss-bioindicators, heavy metals, radionuclides.

Введение

Состояние окружающей среды и, следовательно, здоровье населения во многом зависят от состояния земной атмосферы. Атмосфера в основном состоит из смеси природных газов [5]. Частицы проникают в воздух либо из природных источников (почвы, горных пород, водных объектов и живых организмов), либо в результате антропогенной активности (промышленность, транспорт, топливо, человеческие отходы и т.д.). Среди различных видов загрязняющих веществ наиболее опасными являются тяжелые металлы [8, 9, 10].

В рамках ЕЭК ООН Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (LRTAP) в 1987 году была создана ICP Vegetation по растительности. ICP Vegetation по растительности является международной исследовательской программой, изучающей воздействие загрязнителей воздуха на сельскохозяйственные культуры и (полуфабрикаты) естественной растительности и отчитывается перед Рабочей группой по воздействию (WGE). В программе основное внимание уделяется следующим проблемам загрязнения воздуха: воздействию загрязнения озона на растительность и атмосферному выпадению тяжелых металлов и азота на растительность. Кроме того, ICP Vegetation по растительности учитывает воздействие смесей загрязнителей (например, озона и азота), последствия для биоразнообразия и модифицирующее влияние изменения климата на воздействие загрязнителей воздуха на растительность. Результаты исследований, проведенных ICP по растительности, используют при оценке текущих и прогнозов будущего, состояния окружающей среды. В программе участвуют 39 Сторон Конвенции по LRTAP (<http://icpvegetation.ceh.ac.uk/>). С 2014 года координация программой по воздуху Европы с

использованием мхов-биомониторов перешла из Великобритании в Россию, в Объединенный институт ядерных исследований.

Использование мхов в качестве биомониторов в региональном масштабе было введено в Скандинавии более трех десятилетий назад [12], и в настоящее время оно широко применяется в качестве метода оценки атмосферного выпадения следовых элементов. Метод основан на том факте, что мхи, особенно ковробразующие виды, получают большую часть своих питательных веществ непосредственно из осадков и сухого осаждения; есть небольшое поглощение металлов из почвы. Тяжелые металлы, осажденные из атмосферы, как правило, удерживаются мхами, что делает пробы и химический анализ более достоверными. Это проще и дешевле, чем обычный анализ осадков, поскольку он позволяет избежать необходимости в развертывании большого количества сборщиков осадков с соответствующей долгосрочной программой регулярного сбора и анализа проб [6].

Материалы и методы

Описание изучаемой территории. Республика Казахстан – государство в центре Евразии большая часть которого относится к Азии, меньшая – к Европе. Площадь территории – 2 724 902 км². Занимает 9-е место в мире по территории, 2-е место среди стран СНГ. Располагается между Каспийским морем, Нижним Поволжьем, Уралом, Сибирью, Китаем и Средней Азией. Граничит на севере и западе с Россией (длина границы – 7548,1 км), на востоке – с Китаем (1782,8 км), на юге – с Киргизией (1241,6 км), Узбекистаном (2351,4 км) и Туркменией (426 км). Общая протяженность сухопутных границ – 13392,6 км. Протяжённость страны с востока на запад составляет 2963 км, а с севера на юг – 1652 км. Омывается водами внутриконтинентальных Каспийского и Аральского морей. Экономико-географически Казахстан делится на Западный, Центральный, Восточный, Северный и Южный регионы. Большую часть территории Казахстана занимают пустыни – 44 % и полупустыни – 14 %. Зона степей занимает 26 % территории Казахстана, леса – 4,6%. Казахстан обладает разнообразными полезными ископаемыми. В недрах Казахстана выявлено 99 элементов таблицы Менделеева, разведаны запасы по 70, вовлечено в производство более 60 элементов. В настоящее время известно 493 месторождения, содержащих 1225 видов минерального сырья. Казахстан занимает 1 место в мире по разведанным запасам Zn, W, второе – Ag, Pb и хромитов, третье – Cu и флюорита, четвертое – Mo, пятое – Au [1].

Отбор проб и их подготовка к анализу. В соответствии с общепринятой международной методикой [7] были собраны 53 проб мхов летом 2014-2015 годов, 38 проб – осенью и летом 2015-2016 годов.

Точки пробоотбора (рис. 1) были выбраны на открытых местах вдали от деревьев, жилых объектов, крупных дорог, населенных пунктов. При сборе мха были использованы перчатки и полиэтиленовые пакеты.

В лаборатории после удаления инородных растительных материалов мох высушили при комнатной температуре, а затем довели до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 30° в течение 48 часов. Мох не промывали и не измельчали [13].



Рис. 1. Общая карта пробоотбора

Анализ. Концентрации элементов (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Hf, Ta, W, Au, Th и U) определялись с помощью инструментального эпитеплового нейтронного активационного анализа (ИНАА) [2]. Инструментальный нейтронный активационный анализ (ИНАА) проводили на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ с использованием пневмотранспортной установки РЕГАТА [3]. Были использованы две различные процедуры анализа. Первым было короткое облучение в течение 3-5 минут для измерения гамма-активности короткоживущих изотопов (Al, Ca, Cl, Mg, Mn и V). После периода затухания 5-7 мин облученные образцы измерялись дважды, сначала в течение 3-5 минут, а затем в течение 10-15 мин. Для измерения долгоживущих радионуклидов использовалось длительное облучение в течение 4-5 дней. После облучения образцы были упакованы и измерены дважды, сначала через 40-50 мин для определения As, Br, K, La, Na, Mo, Sm, U и W, а затем через 20 дней 2,5 – 3 часа для

определения Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th и Zn. Обработка данных и определение концентраций элементов проводились с использованием сертифицированных эталонных материалов и потоковых компараторов с помощью программного обеспечения, разработанного в ЛНФ, ОИЯИ [11]

Результаты и их обсуждение. С помощью НАА определили 46 элементов, присутствующие в атмосферных выпадениях: тяжелые металлы (Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Mo, Ba, W), галогены (Cl, Br, I), аниогенные элементы (Si, As, Se), редкоземельные элементы (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb), щелочные металлы (Na, K, Rb, Cs), щелочноземельные элементы (Mg, Ca, Ba), рассеянные элементы (Sb, Hf, Ta), актиниды (U и Th), а также Ti и Au.

Важно отметить, что не все вышеперечисленные элементы имеют отношение к загрязнителям воздуха, но их определяют в качестве дополнительной информации в процессе многоэлементного анализа (табл. 1).

Таблица 1. Концентрации элементов (мкг/г) во мхах

Элемент	Изотоп	Период полураспада	Энергия гамма линии, кЭв	Максимум	Минимум	Среднее
Na	²⁴ Na	14,7 h	2753,6	1960	361	760,4
Mg	²⁷ Mg	9,5 m	1014,1	5380	1100	2627
Al	²⁸ Al	2,2 m	1778,9	9690	1410	3879,5
Si	³⁰ Si	2,62 h	1266,2	46400	8270	19933,5
Cl	³⁸ Cl	37,2 m	2168,8	229	66,1	128,81
K	⁴² K	12,4 h	1524,7	9470	3040	6667,5
Ca	⁴⁹ Ca	8,7 m	3084,4	11000	1620	5643,5
Sc	⁴⁶ Sc	83,8 d	889,2	2,16	0,498	1,1
Ti	⁵¹ Ti	5,8 m	320,1	679	72,5	259,96
V	⁵² V	3,8 m	1434,1	18,9	2,63	7,374
Cr	⁵¹ Cr	27,7 d	320,1	17,9	5,53	9,406
Mn	⁵⁶ Mn	2,6 h	1810,7	444	44,3	234,115
Fe	⁵⁹ Fe	44,5 d	1099,2	5700	1280	2815
Co	⁶⁰ Co	5,3 y	1173,1	3,07	0,685	1,5261
Ni	⁵⁸ Co	70,9 d	810,8	7,8	1,8	4,1415
Zn	⁶⁵ Zn	244 d	1116	101	28,8	55,745
As	⁷⁶ As	26,3 h	559,1	5,42	1,35	3,195
Se	⁷⁵ Se	119,8 d	264,7	0,404	0,199	0,306
Br	⁸² Br	35,3 h	776,5	12,8	2,6	5,2195
Rb	⁸⁶ Rb	18,7 d	1076,6	16,6	6,11	10,495
Sr	⁸⁵ Sr	64,8 d	514	53,8	14,9	29,555
Zr	⁹⁵ Zr	64 d	756,7	29,5	5,23	14,2995
Mo	⁹⁹ Mo	66 h	140,5	0,701	0,101	0,2295
Sb	¹²⁴ Sb	60,2 d	1691	0,525	0,139	0,29085
I	¹²⁸ I	25 m	442,9	12,1	0,303	6,62815
Cs	¹³⁴ Cs	2,1 y	795,8	0,799	0,282	0,49155
Ba	¹³¹ Ba	11,8 d	496,8	84,4	19,7	44,38
La	¹⁴⁰ La	40,2 h	1596,5	15	1,26	3,6125
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4	19,8	1,99	6,011
Nd	¹⁴⁷ Nd	10,98 d	531	8,4	0,384	2,453

Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2	1,67	0,179	0,45045
Eu	¹⁵² Eu	13,3 y	1407,5	0,229	0,0254	0,11231
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,3 d	879,4	0,181	0,0251	0,0663
Yb	¹⁶⁹ Yb	31.8 d	177.2	0,693	0,0729	0,305695
Hf	¹⁸¹ Hf	42,4 d	482	0,697	0,137	0,341
Ta	¹⁸² Ta	114,4 d	1221,4	0,128	0,0299	0,065725
W	¹⁸⁷ W	23,9 h	685,8	1,59	0,148	0,50195
Au	¹⁹⁸ Au	2,7 d	411,8	0,0213	0,000325	0,004308
Th	²³³ Pa	27 d	312	2,12	0,35	0,8971
U	²³⁹ Np	2,4 d	228,2	2,1	0,12	0,3494

Сравнение концентраций элементов Казахстан-Норвегия показало повышенные значения для большинства тяжелых металлов (Fe, Mn, Ti, V, As, Mg, Al, Ca и т. д.) (табл. 2).

Таблица 2. Сравнения значений медианы элементов, содержащихся во мхах Казахстана с данными Македонии [4] и Норвегии [14]

Элемент	Казахстан		Македония (2010)		Норвегия (2015)	
	Медиана	Диапазон	Медиана	Диапазон	Медиана	Диапазон
²⁴ Na	1950	260-17100	-	²⁴ Na	-	-
²⁷ Mg	5140	918-24800	1900	²⁷ Mg	1730	940-2370
²⁸ Al	9260	33,8-40300	1900	²⁸ Al	200	67-820
³⁸ Cl	160	36,8-2900	-	³⁸ Cl	-	-
⁴² K	8080	1450-23200	4600	⁴² K	-	-
⁴⁹ Ca	8880	1100-137000	7100	⁴⁹ Ca	2820	1680-5490
⁵¹ Ti	55,5	61,7-3920	-	⁵¹ Ti	23.5	12.4-66.4
⁵² V	13	2,63-64	3.5	⁵² V	0.92	0.39-5.1
⁵⁶ Mn	218	30,8-1260	130	⁵⁶ Mn	256	22-750
⁵⁹ Fe	5090	884-25900	1500	⁵⁹ Fe	209	77-1370
⁶⁵ Zn	53,65	0,933-1500	20	⁶⁵ Zn	26.5	7.9-173
⁷⁶ As	2,47	0,0909-17,1	-	⁷⁶ As	0.093	0.020-0.505
⁸² Br	4,13	1,39-74	-	⁸² Br	4.5	1.4-20.3
⁸⁶ Rb	16,6	4,76-79,9	-	⁸⁶ Rb	7.7	1.3-51.5
⁹⁹ Mo	0,3	0,0639-2,13	-	⁹⁹ Mo	0.135	0.065-0.70
¹¹⁵ Cd	0,259	0,005-4,4	0.22	¹¹⁵ Cd	0.058	0.025-0.171
¹²⁸ I	2,11	0,151-12,1	-	¹²⁸ I	2.5	0.6-41.7
¹²⁴ Sb	0,335	0,11-1,77	-	¹²⁴ Sb	0.033	0.004-0.240
¹³¹ Ba	102	12,5-439	34	¹³¹ Ba	17.1	5.6-50.5
¹⁴⁰ La	5,56	0,78-37,3	-	¹⁴⁰ La	0.189	0.45-2.56
¹⁵³ Sm	0,888	0,0124-7,09	-	¹⁵³ Sm	0.33	0.05-1.34
¹⁸⁷ W	0,37	0,00208-2,78	-	¹⁸⁷ W	0.127	0.009-1.23
¹⁹⁸ Au	0,00234	0,000205-0,0246	-	¹⁹⁸ Au	-	-

Повышение концентраций металлов в исследуемых образцах, по-видимому, обусловлены состоянием промышленного загрязнения в этих регионах (табл. 3).

Таблица 3. Потенциальные источники загрязнения в исследуемых районах

Промышленность	Типы производства	Загрязняющие элементы
Металлургия	Гидрометаллургический завод	U, Ni, Zn, Au, Co, Fe, Al, Mg, Eu, Pb, Sn
	Национальная атомная компания «Казатомпром»	U, Mo, Ta, Nb, Se
	Южполиметалл	Cd, As, Cl, Sb, Pb, Zn, Re, Bi

	Алюминий Казахстана	Al, Ga
	АрселорМиттал	Zn, Sn, W, Mo
	Титано-магнийевый комбинат	Ti, Mg, Zr, Nd
	Ульбинский металлургический завод(УМЗ)	Nb, Ti, Ta, Zr, W, Y, Al, Be, Cu
Горнодобывающая	Горно-металлургический концерн «Казахалтын»	Au, Hg
	ОАО Казахмыс	Cu, Zn
	ОАО Казхром	Cr, Ti, Zr
	Казцинк	Pb, Zn, Cu, Cd, Ag, Se, Te, Hg, In, Ce
	Жезказганредмет	Rb, Au, Ag, Bi, Zn, Mo, Cd, Ce, Li, Tl, Co, Re
	Жайремский горно-обогатительный комбинат	Mn
	ТОО «ГРК Казахстанский никель»	Ni, Co
Машиностроение	АО «Тыныс» производство узлов и агрегатов авиационной техники, средств пожаротушения, газозапорной арматуры, медицинской и весоизмерительной техники, полиэтиленовых труб	Fe, Cl, Se
Химическая	ТОО «Казфосфат»	P, Cd, Ca
	ТОО «Степногорский горно-химический комбинат» - производство U, Mo концентрата	U, Mo, Cu, Zn, Pb, As, Cu
	ТОО «Оркен - Атансор» – добыча железной руды	Fe, Mn, As, Si
	ОАО «Гербициды» производит химические средства защиты растений	As, Br, Cd, Cl, Cu, Hg, Zn

Графические и статистические методы обработки данных позволили выявить антропогенное происхождение ряда токсичных элементов, присутствующих в атмосферном воздухе (рис. 2).

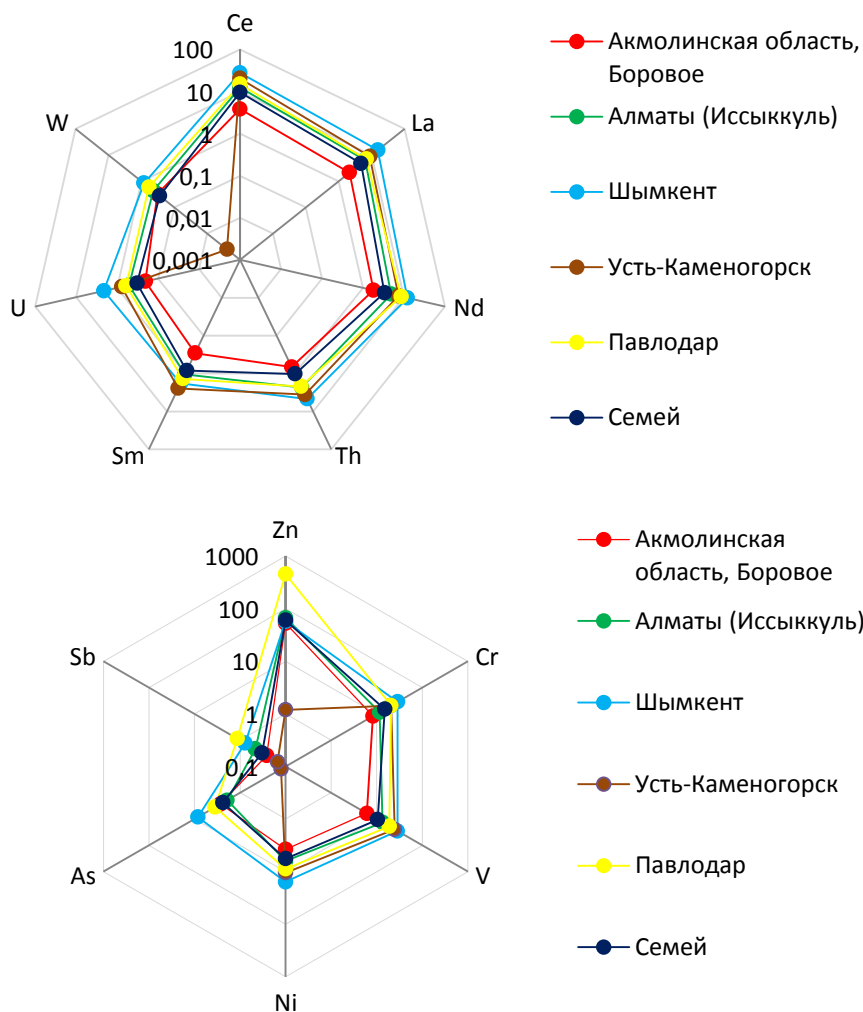


Рис. 2. Концентрация некоторых элементов в разных районах Казахстана

Выводы

Проведенное предварительное исследование показывает, что биомониторинг мхов атмосферного выпадения тяжелых металлов является эффективным методом изучения воздушных выпадений в Казахстане.

Самые низкие концентрации для большинства тяжелых металлов можно увидеть в Акмолинской области. В Северном Казахстане на одноименном озере находится поселок Боровое, климато-кумыс-лечебный курорт в Акмолинской области, окрестности которого считаются одним из самых красивых и нетронутых мест всей страны. Неудивительно, что туристы назвали его «Жемчужиной Казахстана» и «Казахстанской Швейцарией».

Эти предварительные результаты наших исследований в разных областях Казахстана, несмотря на небольшое количество исследуемых территорий, выглядят весьма перспективными для расширения зон отбора проб для обследования мхов в 2020 году.

Литература

1. Республиканский туристский портал – Акмолинская область
<http://visitkazakhstan.kz/ru/guide/tours/view/491>.
2. Фронтасьева М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2011. Т. 42. № 2. С. 636-716.
3. Фронтасьева М. В., Павлов С. С. REGATA Experimental Setup for Air Pollution Studies // Проблемы современной физики. Дубна, ОИЯИ.1999. С.152-158.
4. Barandovski L., Stafilov T., Frontasyeva M., Šajin R., Bačeva K., Mihajlov M., Steinnes E. Moss biomonitoring of trace elements in the atmosphere in the Republic of Macedonia – a survey in 2010. IX Conference of the Society of Physicists of Macedonia, Book of Abstracts. Ohrid. 20-23 September 2012. P. 73.
5. Baumbash G. Air Quality Control. Environmental Eng. Ser., Ed. by U. Forstner, R. J. Murphy, and W. H. Rulkens, Springer, Heidelberg, Berlin. 1996. 214 с.
6. Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Cucu-Man S. M, Dam M., De Temmerman L., Ene A., Fernandez J.A., Martinez-Abaigar J., Frontasyeva M., Godzik B., Jeran Z., Lazo P., Leblond S., Liiv S., Magnússon S.H., Mankovska B., Pihl Karlsson G., Piispanen J., Poikolainen J., Santamaria J.M., Skudnik M., Spiric Z., Stafilov T., Steinnes E., Stihi C., Suchara I., Thoni L., Todoran R., Yurukova L., Zechmeister H.G. al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. Environmental Pollution. 2015. N 200. P. 93-104
7. Harmens H., Frontasyeva M.V. Heavy metals, nitrogen and POPs in European mosses: 2015 survey. Monitoring manual International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops., 2015, P.4-7
8. Markert B. and Friese K. Trace Elements: Their Distribution and Effects in the Environment, Elsevier Sci. 2000. 213 с.
9. Markert B., Wappelhorst O., Weckert V., Herpin U., Siewers U., Friese K. and Breulmann G.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 1999, 240, P. 425-429
10. Markert, B., Wuenschmann, S., Fränze, S., Wappelhorst, O., Weckert, V., Breulmann, G., Djingova, R., Herpin, U., Lieth, H., Schroeder, W., Siewers, U., Steinnes, E., Wolterbeek, B., Zechmeister, H., (2008) On the road from environmental biomonitoring to human health aspects: Monitoring atmospheric heavy metal deposition by epiphytic/epigeic plants: Present status and future needs. Int. J. Environment and Pollution, Vol. 32, N 4. P. 486-498.

11. Ostrovnaya T. M., Nefedyeva L. S., Nazarov V. M., Borzakov S. B., Strelkova L. P.. Software for NAA on the Basis of Relative and Absolute Methods Using Nuclear Data Base // Activation Analysis in Environment Protection. Dubna, 1993. P. 319–326.
12. Ruhling A., Tyler G., Heavy metal deposition in Scandinavia. Water, Air and Soil Pollution. 1973. N 2. P. 445–455
13. Steinnes E., Jacobse L.B. The use of mosses as monitors of trace element deposition from the atmosphere in Arctic regions: a feasibility study from Svalbard. Norsk Polar institutt Report Series. Oslo. 1994. N 88. P. 250
14. Steinnes E., Uggerud H.Th., Pfaffhuber K.A., Berg T. (NTNU). Atmospheric deposition of heavy metals in Norway, National moss survey 2015. Norwegian Environment Agency. 2017. P. 55