

УДК 582.29, 581.5, 550.462

## **СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КУСТИСТЫХ ЭПИФИТНЫХ ЛИШАЙНИКАХ КАРЕЛИИ КАК ИНДИКАТОР АТМОСФЕРНОГО ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**Шевченко В.П.<sup>1</sup>, Стародымова Д.П.<sup>1</sup>, Кутенков С.А.<sup>2</sup>, Виноградова А.А.<sup>3</sup>, Гордеев В.В.<sup>1</sup>, Демина Л.Л.<sup>1</sup>, Иванова Ю.А.<sup>4</sup>, Филиппов А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия, e-mail: [vshevch@ocean.ru](mailto:vshevch@ocean.ru)

<sup>2</sup> Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия, e-mail: [effort@krc.karelia.ru](mailto:effort@krc.karelia.ru)

<sup>3</sup> Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Москва, Россия, e-mail: [anvinograd@yandex.ru](mailto:anvinograd@yandex.ru)

<sup>4</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail: [ulia\\_sml@mail.ru](mailto:ulia_sml@mail.ru)

В статье представлены результаты исследования содержания тяжелых металлов в кустистых эпифитных лишайниках Республики Карелия, накапливающих вещества из окружающего воздуха, и оценено влияние различных источников на формирование элементного состава лишайников. Показано, что дальний атмосферный перенос оказывает существенное влияние на накопление в лишайниках таких элементов, как свинец, цинк, кадмий, сурьма. Для алюминия, железа и кобальта основным источником поступления является литогенный источник. Важным источником меди, кобальта и никеля в лишайниках Северной Карелии является атмосферный перенос со стороны металлургических комбинатов Мурманской области.

**Ключевые слова:** кустистые эпифитные лишайники, тяжелые металлы, атмосферный перенос, Карелия, коэффициент обогащения, загрязнение.

## **CONTENTS OF HEAVY METALS IN FRUTICOSE EPIPHYTIC LICHENS OF KARELIA AS INDICATOR OF ATMOSPHERIC TRANSPORT OF POLLUTANTS**

**Shevchenko V.P.<sup>1</sup>, Starodymova D.P.<sup>1</sup>, Kutenkov S.A.<sup>2</sup>, Vinogradova A.A.<sup>3</sup>, Gordeev V.V.<sup>1</sup>, Demina L.L.<sup>1</sup>, Ivanova Yu.A.<sup>4</sup>, Filippov A.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia, e-mail: [vshevch@ocean.ru](mailto:vshevch@ocean.ru)

<sup>2</sup> Institute of Biology of Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia, e-mail: [effort@krc.karelia.ru](mailto:effort@krc.karelia.ru)

<sup>3</sup> Oboukhov Institute of Atmospheric Physics RAS, Moscow, Russia, e-mail: [anvinograd@yandex.ru](mailto:anvinograd@yandex.ru)

<sup>4</sup> Lomonosov State Academy of Chemical Technology, Moscow, Russia, e-mail: [ulia\\_sml@mail.ru](mailto:ulia_sml@mail.ru)

**Results of studies of heavy metals contents in fruticose epiphytic lichens in Karelia are presented and the influence of different sources on the elemental composition of lichens has been estimated. It has been shown, that long-range atmospheric transport influences strongly the accumulation of Pb, Zn, Cd, Sb. For Al, Fe and Co lithogenic source is the main one. In the Northern Karelia atmospheric transport of Cu, Co and Ni from metallurgic enterprises of the Murmansk Region is important source of these elements.**

**Keywords: fruticose epiphytic lichen, heavy metals, atmospheric transport, Karelia, enrichment factor, pollution.**

**Введение.** Лишайники – очень устойчивая симбиотическая ассоциация грибов и зеленых водорослей или цианобактерий [3]. Вся поверхность тела лишайника подвергается воздействию химических загрязнителей, находящихся в воздухе, поэтому лишайники являются долгоживущими накопителями поллютантов, таких как тяжелые металлы, радионуклиды, фтор и хлорированные углеводороды [2]. Данные о распространенности, обилии видов лишайников и их элементном составе уже много лет используются для индикации загрязнения атмосферы [2; 3; 8; 9]. Наиболее часто изучают элементный состав листоватых эпифитных лишайников, в первую очередь *Hypogymnia physodes*; работ по изучению элементного состава кустистых эпифитных лишайников выполнено немного [2], хотя кустистые эпифитные лишайники обычно более чувствительны к загрязнению атмосферы. В Республике Карелия накопление тяжелых металлов лишайниками изучено слабо, опубликованы только единичные работы [5–7]. Целью данной работы является оценка степени загрязненности атмосферы Карелии по результатам изучения элементного состава кустистых эпифитных лишайников.

**Материалы и методы.** Отбор проб кустистых эпифитных лишайников производился на территории Республики Карелия в мае–сентябре 2010 г. (рис. 1; табл. 1). Всего было отобрано 18 проб кустистых эпифитных лишайников. Пробы отбирали с тонких ветвей на высоте 1,5–2 м над уровнем почвенного покрова не менее чем с 10 расположенных рядом деревьев. Во избежание загрязнения отбор проб производился в одноразовых полиэтиленовых перчатках.

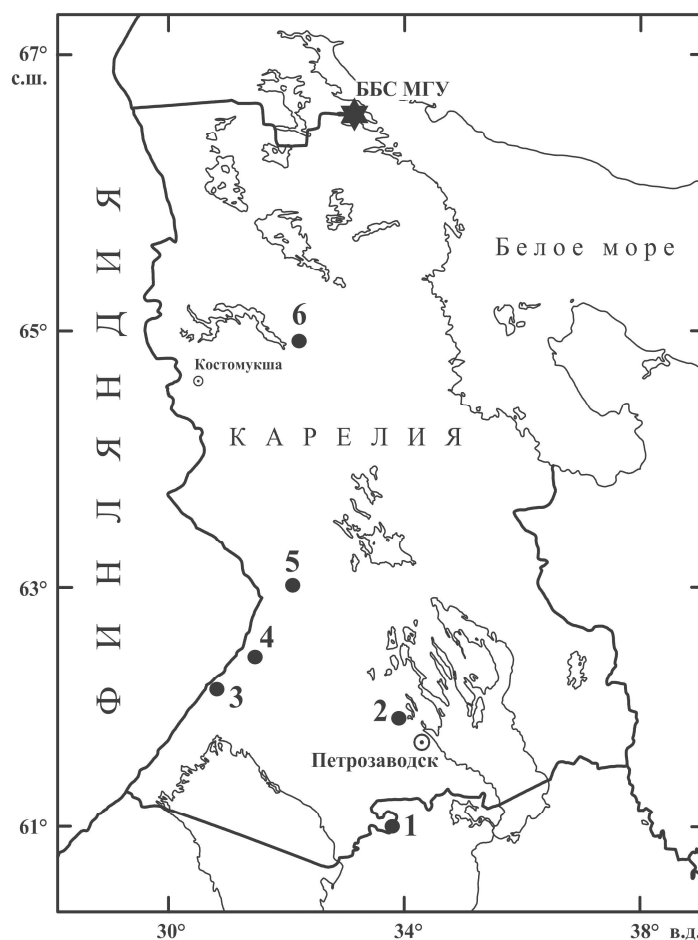


Рис. 1. Расположение точек отбора проб лишайников

В лаборатории пробы были высушены в сушильном шкафу при температуре 30–35 °С, очищены от примесей с помощью пинцета и растерты в агатовой ступке. Растертые пробы были разложены смесью концентрированных ультрачистых  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  и  $HF$  в тefлоновых контейнерах с использованием микроволновой печи. Элементный состав наших проб был определён методом атомно-абсорбционного анализа. Содержание Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Al определяли на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ–2А (пламенный вариант), а Co, Cd, Sb на спектрометре КВАНТ-Z.ЭТА (в графитовой кювете). Контроль качества измерений проводился с помощью международных стандартов CRM-482 и NIST-1515.

**Таблица 1 – Места отбора и видовой состав кустистых эпифитных лишайников**

№ пробы	№ точки	Место	Широта, с.ш.	Долгота, в.д.	Вид
1	1	Олонецкий район, Михайловское	60°59,361'	33°48,783'	<i>Bryoria fuscescens</i>
2					<i>Usnea dasypoga</i>
3	2	Прионежский район, Падозеро	61°54,674'	33°55,447'	<i>Bryoria fuscescens</i>
4					

5					<i>Bryoria capillaris</i>
6		Сортавальский район,			<i>Bryoria. implexa</i>
7	3	Вяртсиля	62°09,092'	30°50,723'	<i>Alectoria sarmentosa</i>
8	4	Суоярвский район	62°25,406'	31°29,421'	<i>Bryoria fuscescens</i>
9		Суоярвский район,			<i>Bryoria fuscescens</i>
10	5	Клюшина гора	63°00,352'	32°07,685'	<i>Alectoria sarmentosa</i>
11					<i>Bryoria fuscescens</i>
12	6	Калевальский район, Кепа	64°54,947'	32°14,174'	<i>Bryoria capillaris</i>
13					<i>Bryoria fuscescens</i>
14	12		66°33,089'	33°06,850'	<i>Bryoria capillaris</i>
15	14		66°32,770'	33°06,222'	<i>Bryoria fuscescens</i>
16	15	Лоухский район,	66°32,912'	33°06,131'	<i>Bryoria fuscescens</i>
17	16	окрестности ББС МГУ	66°32,417'	33°09,879'	<i>Bryoria fuscescens</i>
18	19		66°32,914'	33°07,414'	<i>Bryoria fuscescens</i>

**Результаты и их обсуждение.** Результаты атомно-абсорбционного анализа приведены в табл. 2. Сравнение элементного состава бурых (*Bryoria fuscescens*, *Bryoria implexa*) и зеленых (*Alectoria sarmentosa*, *Bryoria capillaris*) лишайников, отобранных в одних и тех же точках, показывает, что накопление тяжелых металлов в них происходит по-разному. В частности, обнаружены следующие статистически значимые различия: в бурых лишайниках содержание Fe, Ni, Co и Zn в 1,3–3,3 раза выше, чем в зеленых, а в зеленых – в 1,9 раза выше содержание Sb. Все 18 проб были разбиты на 5 групп по территориальному признаку (рис. 1). На рис. 2 приведены отклонения средних значений содержания тяжелых металлов, рассчитанных для проб, объединенных в группы по их расположению, от средних значений, рассчитанных по всем 18 рассматриваемым пробам (табл. 2).

В окрестностях Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ББС МГУ) в кустистых эпифитах сравнительно много Cu и Co (основным их источником, по модельным оценкам, является Мончегорский медно-никелевый комбинат «Североникель»), но мало Mn. В то же время в лишайниках, собранных около Падозера, много Mn, но мало Co и Sb. На юго-западе Карелии, вблизи границы с Финляндией, в лишайниках относительно высокое содержание Zn, источники которого могут находиться в Финляндии. Пробы, отобранные вблизи Ладожского озера (расположенные ближе всего к промышленным районам Ленинградской области и центральной части Европейской территории России), характеризуются самым высоким содержанием Sb, Cd и Pb, но низким содержанием Co. В расположенном значительно севернее районе Кепа в лишайниках отмечено повышенное содержание Fe, Al и Co (типичных литогенных

элементов) и пониженное содержание Sb, Cd и Pb (типичных антропогенных загрязнений). По-видимому, здесь сказывается влияние карьера и отвалов Костомукшского горно-обогатительного комбината [4].

**Таблица 2 – Содержание химических элементов в кустистых эпифитных лишайниках Карелии, мкг/г сухого веса**

№ п/п	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb
1	200	110	200	0,02	1,5	2,1	37,6	0,07	0,158	1,5
2	215	125	240	0,03	1,3	2,2	31	0,162	0,439	3,1
3	170	132	210	0,01	2,3	1,7	29,4	0,043	н.о.	1,8
4	155	157	205	н.о.*	2,1	1,9	42	0,024	н.о.	0,1
5	204	192	230	н.о.	1,7	3,3	27,8	0,037	0,033	2,3
6	185	60	175	0,19	1,6	1,6	26,1	0,039	0,127	1,2
7	135	140	128	0,09	3	2,1	96	0,085	0,014	1,9
8	155	57	180	0,06	1,2	2,2	36	0,03	н.о.	1,3
9	175	120	130	0,03	0,85	2,2	360	0,073	н.о.	0,48
10	570	107	104	н.о.	0,8	1,5	31	0,05	0,036	1,5
11	850	94	1180	0,27	2,7	4	42	н.о.	н.о.	0,4
12	215	88	310	0,08	1,6	2,9	30,2	0,015	0,01	0,1
13	146	14,8	260	0,27	2,8	8,4	200	0,097	0,018	3,1
14	140	23	145	0,2	1,6	5,4	49	0,055	0,094	2,1
15	364	54	188	0,15	1,3	4	23,2	0,046	н.о.	0,82
16	220	50	208	0,07	0,94	4,2	27,3	0,043	0,014	0,1
17	120	30,7	137	0,24	0,97	3,5	16,6	0,033	0,132	0,97
18	150	34,5	176	0,25	2,8	6,7	25,4	0,033	н.о.	0,22
Мин.**	120	14,8	104	0,01	0,8	1,5	16,6	0,015	0,01	0,1
Макс.***	850	192	1180	0,27	3	8,4	360	0,162	0,439	3,1
Среднее	243	88,2	245	0,13	1,7	3,3	62,8	0,055	0,098	1,27
Ст.откл.****	185	50,6	239	0,10	0,7	1,9	85,3	0,035	0,126	0,97

\* н.о. – ниже предела обнаружения

\*\* Мин. – минимальное значение

\*\*\* Макс. – максимальное значение

\*\*\*\* Ст.откл. – стандартное отклонение

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

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

где Эл. и Al – концентрации интересующего нас элемента и алюминия в пробе и в континентальной земной коре [10] соответственно. КО показаны на рис. 3.

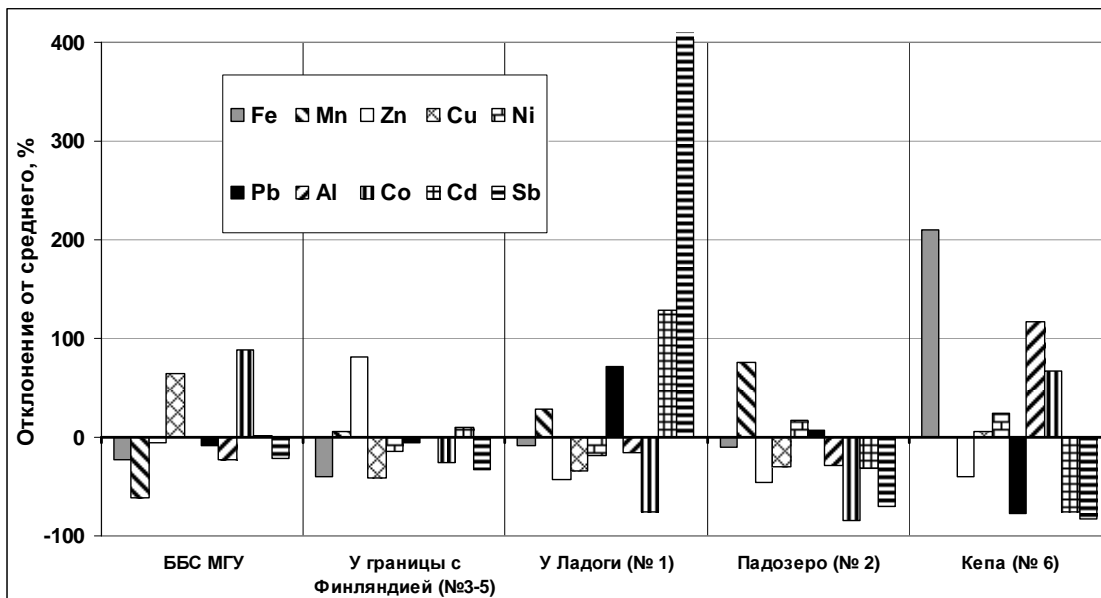


Рис. 2. Пространственные различия отклонения содержания химических элементов в лишайниках в точках отбора (номера точек соответствуют номерам в табл. 1)

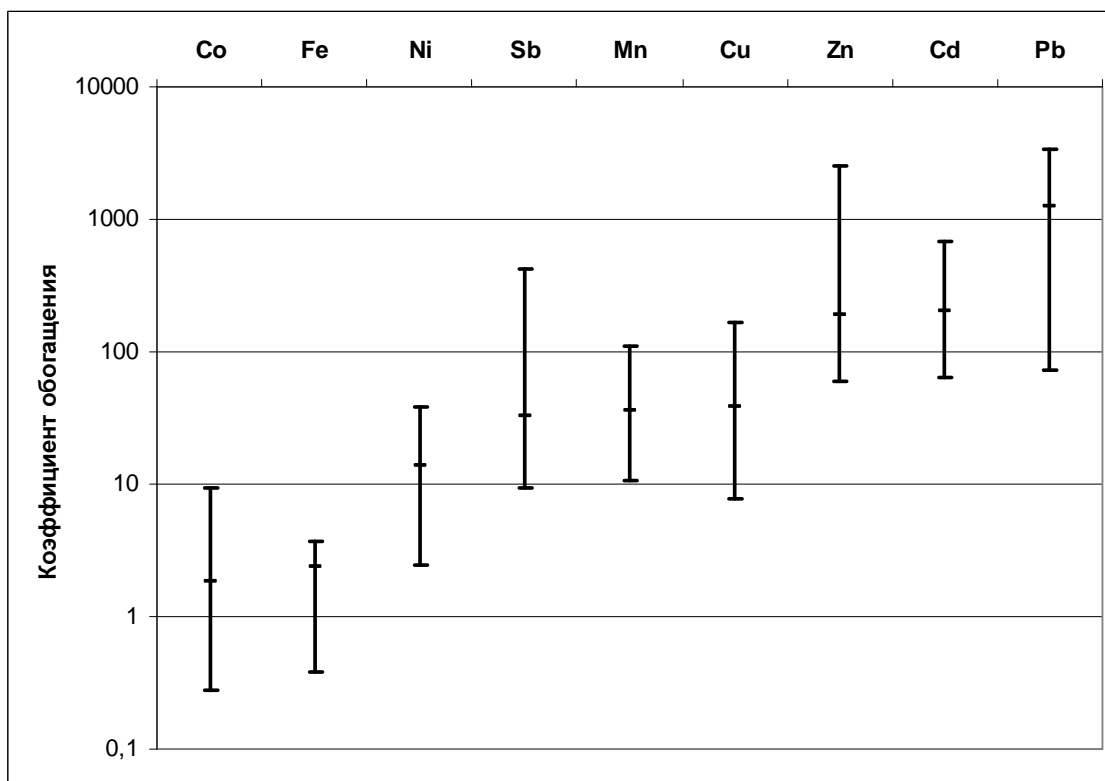


Рис. 3. Коэффициенты обогащения лишайников относительно среднего состава континентальной земной коры (минимальные, средние, максимальные)

Для Fe и Co значения КО не превышают 10, что говорит о преимущественно литогенном источнике их поступления. Обогащение Mn во всех пробах происходит из-за того, что он участвует в синтезе хлорофилла и обильно поглощается растениями.

Sb, Cd, Zn и Pb имеют КО, превышающие 10 во всех пробах, значит, скорее всего, их источник поступления – антропогенный, и поступают они в район исследований за счет дальнего атмосферного переноса [1]. Также для эпифитов Карелии характерны повышенные КО Cu и Ni. Наибольшие КО Cu и Ni наблюдаются в районе ББС МГУ (которая расположена на расстоянии 150 км от г. Мончегорска). Также в районе ББС МГУ повышенные КО кобальта и кадмия, что, по-видимому, связано с воздействием металлургической промышленности Кольского полуострова.

В пробах, отобранных вблизи ББС МГУ, наблюдаются пониженные коэффициенты обогащения марганца. Средний КО марганца для выборки составляет 47, в то время как вблизи ББС МГУ КО марганца варьируется от 10 до 27. В пробах, отобранных вблизи от береговой линии, наблюдаются повышенные КО Cu, Ni, Co, Zn и Cd, что может быть связано как с воздействием морского аэрозоля, так и с воздействием Мончегорского комбината.

По результатам кластерного анализа элементы разделяются на три группы:

1. Al и Fe – литогенные элементы, связанные в основном с переносом пыли.
2. Cu, Co и Ni – ассоциация элементов, характерная для медно-никелевых руд.
3. Pb, Cd и Sb – элементы, для которых характерен общий механизм переноса от удаленных антропогенных источников.

## **Выводы**

- Концентрации химических элементов в эпифитных лишайниках Карелии варьируются в широком диапазоне и зависят от места их произрастания. Химический состав лишайников определяется в основном поставкой веществ из атмосферы и зависит от воздействия различных источников: литогенный, морской, антропогенный.
- Для железа и кобальта основным источником поступления является литогенный источник. Наибольшее влияние литогенной пыли наблюдаются в районах Ключина гора и Кепа.
- Дальний атмосферный перенос оказывает существенное влияние на концентрации таких элементов, как свинец, цинк, кадмий, сурьма.
- Для меди, кобальта и никеля существенное влияние на лишайники Северной Карелии оказывает металлургическая промышленность Кольского полуострова.

В районе ББС МГУ к антропогенному источнику меди и никеля добавляется влияние морских аэрозолей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения наук о Земле РАН (проект «Наночастицы») в рамках реализации ФЦП «Кадры» (мероприятие 1.4), а также российско-германской Лаборатории имени Отто Шмидта и РФФИ (проект № 11-05-00300). Авторы признательны академику А.П. Лисицыну за поддержку, М.П. Журбенко за определение видового состава лишайников, М.И. Русановой за участие в обработке проб и Н.С. Маториной и О.В. Ромашковой за помощь в выполнении атомно-абсорбционного анализа.*

### **Список литературы**

1. Аэрозоли Арктики – результаты десятилетних исследований / В.П. Шевченко, А.П. Лисицын, А.А. Виноградова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 6–7. – С. 551–576.
2. Баргальи Р. Биогеохимия наземных растений: Экофизиологический подход к биомониторингу и биовосстановлению. – М.: ГЕОС, 2005. – 456 с.
3. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. – М.: Научный мир, 2002. – 336 с.
4. Виноградова А.А. Антропогенное загрязнение природных сред в районе Костомукшского заповедника (Карелия) при дальнем переносе аэрозольных примесей в атмосфере / А.А. Виноградова, Ю.А. Иванова // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24. – № 6. – С. 493–501.
5. Влияние аэротехногенного загрязнения на состояние сосновых лесов северной Карелии / И.П. Лазарева, А.А. Кучко, А.В. Кравченко [и др.]. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1992. – 52 с.
6. Микроэлементный состав эпифитных кустистых лишайников как индикатор степени загрязнения атмосферы / А.В. Чмеренко, В.П. Шевченко, А.С. Саввичев [и др.] // Геология и геоэкология: исследования молодых. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. – С. 149–152.
7. Пантелеева Я.Г. Геохимические изменения окружающей среды в зоне влияния горнопромышленного комплекса ОАО «Карельский окатыш» (г. Костомукша, Республика Карелия): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – СПб., 2009. – 22 с.
8. Шевченко В.П. Элементный состав мхов и лишайников о-ва Вайгач как индикатор выпадения вещества из атмосферы / В.П. Шевченко, Н.В. Политова, Н.А. Айбулатов // Арктика и Антарктика. – Вып. 3 (37). – М.: Наука, 2004. – С. 228–238.
9. Garty J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application / J. Garty // Critical Reviews in Plant Sciences. – 2001. – V. 20. – P. 309–371.
10. Rudnick R.L. Composition of the Continental Crust / R.L. Rudnick, S. Gao // Treatise on Geochemistry. – V. 3. The Crust. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–64.

### **Рецензенты:**

Савенко В.С., д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник географического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Тишков А.А., д.г.н., профессор, заместитель директора Института географии РАН, г. Москва.

**Работа получена 03.08.2011**