

Применение биологических мониторов и нейтронного активационного анализа в изучении загрязнения воздуха тяжелыми металлами

Мох, кора деревьев, лишайники и другие материалы могут дать важную информацию о загрязнении окружающей среды и его возможных источниках

М. де Брюэн

Растущая тревога относительно настоящих и будущих уровней загрязнения окружающей среды сделала необходимой разработку экспериментальных методов его изучения. Применение создаваемых в настоящее время биологических мониторов, или индикаторов, может дать важную информацию о наличии, концентрациях и движении различных загрязнителей в окружающей среде.

При их применении необходимую информацию получают в результате изучения используемого для мониторинга организма (организма-индикатора). Один подход предполагает анализ изменений в поведении организма (распространенность, разнообразие, экологическая деятельность) или в его морфологии. Другой подход требует анализа концентраций конкретных веществ, которые могут накапливаться в тканях организма. Типичными примерами первого подхода являются использование распространения различных видов лишайников в качестве индикаторов уровней двуокиси серы в окружающей среде и поведение некоторых видов рыб, обусловленное качеством воды.

Второй подход включает в себя процедуры, использующие концентрации микроэлементов в организме в качестве показателя их концентраций

или наличия в определенных местах окружающей среды. В данной статье более подробно рассматривается именно этот подход. Внимание будет сфокусировано на „биомониторинге” загрязнения воздуха тяжелыми металлами и на роли инструментального нейтронного активационного анализа (INAA) в соответствующих процедурах. Для иллюстрации важности сочетания биомониторинга и INAA в изучении загрязнения воздуха будут приведены результаты проведенного недавно в Нидерландах исследования.

Биомониторинг загрязнения воздуха

Биологические материалы стали использоваться для мониторинга загрязнения воздуха тяжелыми металлами около 30 лет тому назад. С тех пор для этой цели предлагались самые различные материалы и организмы. Среди них мхи, лишайники, древесная кора, кольца деревьев, сосновая хвоя, листва, трава, папоротники или такие ткани животных, как перья, волосы и печень.

Детальное сравнение наиболее употребляемых материалов позволяет сделать вывод, что мхи, лишайники и, в меньшей степени, древесная кора являются самыми подходящими индикаторами наличия тяжелых металлов в атмосфере. Но механизм поглощения и удержания у всех используемых биомониторов еще недостаточно известен. Поэтому остаются непредсказуемыми количественные соотношения между концентрацией элемента в ткани-индикаторе и его концентрацией в

Проф. де Брюэн — директор Межфакультетского института реакторов Дельфтского технологического университета, 2629 JB Delft, Нидерланды. Автор благодарит Дж. Э. Слуфа и Х.Т. Вольтербика за плодотворные дискуссии. Автор может предоставить полный список технической литературы со ссылками на эту статью.

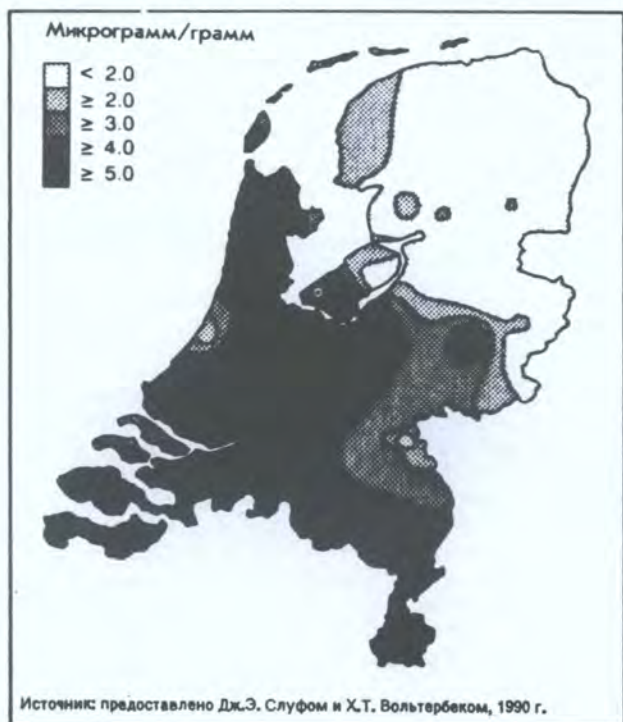
соответствующей области атмосферы. В связи с этим без широкого калибрования во всех соответствующих условиях использование даже одного из наиболее подходящих организмов будет давать лишь качественную информацию об атмосферных уровнях как функции времени или места. Вероятно поэтому в большинстве публикаций по биомониторингу загрязнения воздуха делаются ссылки на наблюдаемую связь между концентрацией элементов в биологическом мониторе и известными уровнями или источниками тяжелых веществ. Лишь в нескольких случаях биологические мониторы загрязнения воздуха применялись в реальной экологической обстановке, а не в заранее известных ситуациях.

Программа биомониторинга в Нидерландах

Программа по биомониторингу началась в Нидерландах в 1986 г. с использованием эпифитового лишайника *Parmelia sulcata* в качестве индикатора загрязнения воздуха тяжелыми металлами. Подробности и результаты этого исследования, последовавшего за проводившейся в 1982 г. программой, публикуются.

Образцы собирались в 250 местах по всей стране. Образцы лишайника отделялись от субстрата коры, промывались, сушились и гомогенизировались. Аликвотные пробы по 30–100 миллиграммов в сухом весе анализировались с помощью системы обычного INAA в Межфакультетском исследовательском институте (IRI). Стандартная процедура состояла из 30-секундного облучения с последующим измерением через 15 минут и из вторичного 4-часового облучения с двумя после-

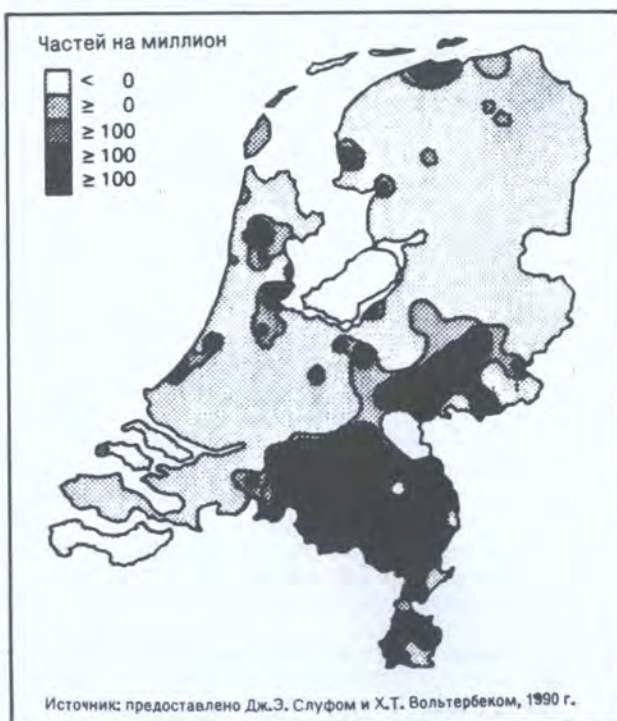
Рис. 1. Концентрации кадмия в *Parmelia sulcata* в Нидерландах, 1986–1987 гг.



дующими измерениями через 5 и 20 дней. Пробы облучались в институтском исследовательском реакторе мощностью 2 МВт. В отдельной аликвотной пробе содержание свинца определялось с помощью атомной абсорбционной спектроскопии в графитовой печи после разложения кислоты.

Для интерпретации данных применялись два метода. Самый простой метод предусматривает построение диаграмм концентрации отдельного микроэлемента для различных географических районов. (См. рис. 1 в качестве примера) Такие диаграммы дают непосредственно представление о региональных колебаниях загрязнения воздуха тяжелыми металлами. Кроме того, сочетание этих диаграмм с информацией о преобладающем направлении ветра показывает географическое местоположение отдельных источников загрязнения воздуха. Предполагается, однако, что такой метод выявления источника дает надлежащие результаты только в несложных ситуациях и в отношении лишь нескольких доминирующих источников. Исследование 1986 г., как и исследование 1982 г., показывает, что одного этого подхода недостаточно для условий Голландии, характеризующихся наличием многочисленных источников загрязнения как в самой стране, так и за ее пределами.

Рис. 2. Расчетная величина концентраций кадмия от цинковых плавильных печей в Нидерландах.



Эта составленная компьютером карта Нидерландов показывает географическое распределение расчетной величины общей концентрации в *Parmelia sulcata* предполагаемых кадмиевых эмиссий от цинковых плавильных печей и/или электронной промышленности. Наблюдаемые максимальные значения совпадают с известными концентрациями в цветной металлургии в юго-восточной части страны.

Анализ образцов в биомониторинге

Анализ собранных образцов составляет значительную часть работы по осуществлению программ биомониторинга. Для изучения проблем загрязнения воздуха тяжелыми металлами в настоящее время используются несколько аналитических методов. К ним относятся спектроскопия излучения плазмы, связанная с индукцией (ICPES); атомная абсорбционная спектроскопия (AAS); рентгеновский флуоресцентный анализ (XRF); анализ эмиссии рентгеновского излучения, наведенного заряженными частицами (PIXE) и инструментальный нейтронный активационный анализ (INAA).

Успех реализации программы биомониторинга полностью зависит от качества аналитических данных. При выборе надлежащего аналитического метода должен учитываться ряд аспектов, в частности, его способность охватывать многие элементы, чувствительность, правильность и точность, стоимость проведения анализа, характеристика образца и доступность.

Многоэлементный охват. Очевидно, что в исследованиях загрязнения воздуха тяжелыми металлами применяемая к материалу-индикатору процедура анализа должна фокусироваться прежде всего на концентрациях самого широкого спектра соответствующих элементов, чтобы свести к минимуму возможность пропустить какой-либо неожиданный загрязнитель. По возможности процедура анализа должна также давать информацию о сопутствующих нетоксичных элементах. Картина распределения концентрации этих дополнительных элементов может дать информацию о характере и происхождении некоторых загрязнителей и поможет отличить природные источники от антропогенных.

Чувствительность. Пределы детектирования тяжелых металлов должны быть достаточно низкими, чтобы можно было изучать эти элементы на самых ранних стадиях загрязнения. Кроме того, должна быть возможность обнаружения в большинстве проб широкого спектра нетоксичных микроэлементов в случае использования картин концентрации элементов в процедурах идентификации источника. Требуемая чувствительность может быть определена на основе данных о концентрациях 34 элементов в голландских лишайниках, определенных с помощью INAA. (См. табл. 2)

Правильность и точность. Результаты осуществления программ мониторинга окружающей среды могут стать основой часто очень дорогостоящих мер по ее защите. Поэтому к точности применяемых аналитических методов предъявляются высокие требования. Но при использовании биологических мониторов точность всей процедуры ограничивается биологическими различиями в реакции организ-

ма-индикатора. Для аналитической процедуры чрезвычайной точности не требуется.

Стоимость анализа. Для реализации программы биомониторинга обычно требуется от нескольких сотен до нескольких тысяч проб. Поэтому анализ должен применяться в обычном масштабе, а стоимость анализа должна быть приемлемой по сравнению со всеми расходами на программу мониторинга. Большие расходы на сбор и подготовку проб, к которым присовокупляются затраты на административные процедуры и интерпретацию данных, делают целесообразным применение аналитической процедуры, обеспечивающей получение от проб максимума информации. Слишком большую экономию на процедуре анализа можно часто охарактеризовать как „экономию на мелочах, проигрываешь в крупном”.

Характеристики образцов. Некоторые материалы, которые обычно используются в биомониторинге загрязнения воздуха, перед анализом можно переварить (или растворить).

Поэтому они анализируются как методами, требующими твердых образцов, так и с помощью методов, пригодных только для растворов. Но растительные материалы требуют тщательной и продолжительной процедуры полного разложения. Лишайники обычно содержат минеральные частицы, еще более осложняющие процедуру разложения. В связи с этим для растительных материалов предпочтителен метод неразрушающего анализа.

Доступность. Применяемый в программе биомониторинга аналитический метод должен быть хорошо отработан и апробирован, чтобы можно было надлежащим образом спланировать аналитические и проектные работы. Имеющиеся аналитические возможности должны быть достаточными для того, чтобы выполнить значительный объем работ, предусмотренный программой мониторинга. Кроме того, необходимы контакты между работниками, собирающими пробы в полевых условиях, и аналитиками. Это обеспечивает надлежащее выполнение процедур отбора проб и их подготовки.

Сравнение аналитических методов

В процессе сравнения аналитических методов могут быть многочисленные ошибки. Местные условия (такие как наличие или возможность получить определенную установку) фактически определяют выбор аналитического метода. Результаты представленного здесь сравнения (см. табл. 1) следует рассматривать как личное мнение; данная классификация методов не претендует на глубину, абсолютный характер или обоснованность во всех случаях.

Для этого сравнения, по-видимому, должен быть избран метод ICPES при условии, что матрица является легко растворимой. В случае „трудных“ материалов, таких как лишайники, требующих трудоемких процедур разрушения, влияющих на расходы и точность, предпочтителен метод INAA, AAS – это главным образом метод анализа одного элемента, поэтому он применим лишь в хорошо известных ситуациях, когда программа мониторин-

га сфокусирована на одном или двух элементах. Если требуется информация о большем числе элементов, то должна быть проведена серия последовательных анализов, резко увеличивающая расходы в пересчете на один образец. Основной недостаток XRF – ограниченная чувствительность. PIXE – это главным образом метод анализа микропучков, и он не подходит для точного анализа объемных проб.

Таблица 1. Применимость аналитических методов в биомониторинге загрязнения воздуха тяжелыми металлами

Метод	Аспект					
	Многоэлементный охват	Чувствительность	Правильность и точность	Затраты	Характеристики образца	Доступность
ICPES	+	+	+	+	+/-	+
AAS	-	+	+	+	+/-	+
XRF	+	-	+	+	+	+
PIXE	+	+/-	+/-	-	+	+/-
INAA	+	+	+	+/-	+	+/-

ICPES = Спектроскопия излучения плазмы, связанная с индукцией.
AAS = Атомная абсорбционная спектроскопия.
XRF = Рентгеновский флуоресцентный анализ.
PIXE = Анализ эмиссии рентгеновского излучения, наведенного заряженными частицами.
INAA = Инструментальный нейтронный активационный анализ.

Изучение источников и путей загрязнения воздуха становится все более приоритетным во многих странах.



Другой подход обеспечивает получение дополнительной информации из соотношений концентраций различных элементов. Большинство источников не ограничивается одним элементом. Они являются смесью токсичных и нетоксичных элементов с концентрациями, характерными для конкретных источников. Поэтому наблюдаемые корреляции и соотношения концентраций различных элементов могут давать важную информацию о характере соответствующих источников.

Необходимую информацию можно получить из аналитических данных с помощью специальной статистической процедуры с многими переменными, известной как „Факторный анализ изменения концентраций” (ТТФА). На основе ряда наблюдаемых картин распределения концентрации определяют скоррелированные элементы и соответствующие профили (коэффициенты) концентрации. Их можно рассматривать как (гипотетические) выбросы от источников загрязнения. Основываясь на характере составляющих элементов и их соотношениях, гипотетические выбросы можно идентифицировать

как вещества, поступающие из конкретных реальных источников. Эту систему идентификации можно улучшить путем географического картирования расчетных вкладов различных гипотетических выбросов для каждой точки пробоотбора. (См. рис. 2 как пример такого картирования.) Сочетание картин концентрации элементов и географического распределения позволяет точно идентифицировать источники загрязнения даже в очень сложной окружающей среде.

Отдельные результаты

В голландском исследовании 1986 г. в образцах лишайников определяли концентрации 34 элементов. (См. табл. 2.) Статистическая процедура (ТТФА) применялась в отношении данных о концентрации 15 выбранных элементов, и с ее помощью были определены 10 „факторов”,

Таблица 2. Микроэлементы в лишайниках *Parmelia sulcata* в Нидерландах, установленные с помощью INAA (1986 г.)

Элемент	Концентрация в мг/кг		
	Среднее значение	Диапазон	Предел детектирования INAA
Алюминий	5800	230–21000	100
Мышьяк	5,7	0,5–17	0,1
Бром	56	15–170	0,1
Кальций	4700	1100–21000	300
Кадмий	2,8	0,6–21	1
Кобальт	2,0	0,20–6,3	0,1
Хром	26	4,0–270	1
Цезий	0,8	0,2–5	0,3
Медь	33	1,4–120	10
Железо	5800	720–30000	30
Галлий	47	2,3–180	3
Гафний	1,4	0,09–8	0,1
Ртуть	0,5	0,1–36	0,1
Йод	15	5,3–32	3
Калий	5200	1300–16000	100
Лантан	6,2	0,8–64	1
Лютеций	0,071	0,009–0,46	0,01
Магний	1800	490–3800	100
Марганец	110	16–400	1
Натрий	1000	260–5400	1
Никель	16	1,9–51	3
(Свинец)	(150)	(3,1–370)	
Рубидий	13	1,8–62	0,3
Сурьма	3,3	0,3–12	0,1
Скандий	1,1	0,16–5,2	0,3
Селен	1,8	0,4–7,5	1
Стронций	50	8,5–400	30
Торий	1,2	0,14–8,9	0,1
Таллий	490	78–2000	100
Уран	0,57	0,089–2,7	0,3
Ванадий	32	5,7–99	1
Вольфрам	0,9	0,1–10	0,3
Иттербий	0,4	0,078–3	0,03
Цинк	210	61–1100	1

обуславливающих гипотетические выбросы. (См. табл. 3.) По картинам распределения концентрации элементов большая часть этих гипотетических выбросов может быть отнесена к конкретным источникам:

- Фактор 1: твердоповерхностный материал
- Фактор 2: цинковые плавильные печи и/или электронная промышленность
- Фактор 3: переработка или сжигание нефти
- Фактор 4: сжигание отходов или цветная металлургия
- Фактор 5: вероятно сжигание угля
- Фактор 6: неизвестно
- Фактор 7: вероятно сжигание отходов
- Фактор 8: транспорт
- Фактор 9: неизвестно
- Фактор 10: неизвестно

Кроме того, показано географическое распределение выбросов (предполагаемых) из конкретных источников.

В данной статье приводится лишь небольшая часть результатов исследования. Но и она с очевидностью показывает значение использования лишайников в качестве биологических мониторов, если их использовать вместе с многоэлементной аналитической процедурой INAA и методами TTFA для интерпретации наблюдаемых картин концентрации микроэлементов с целью установления и идентификации источников загрязнения воздуха тяжелыми металлами.

Будущие направления

Биологические мониторы, применяемые вместе с аналитическим методом получения ин-

Таблица 3. Результаты анализа факторов, обуславливающих изменение концентрации

Элемент	Составы нормализованных факторов									
	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5	Ф6	Ф7	Ф8	Ф9	Ф10
Алюминий	420000				12000			370	98000	
Мышьяк		1,8		2,3						
Бром					100					
Кадмий		0,36		100			5,8			
Кобальт			6,6							
Хром	2300	15								
Цезий	72			0,28	0,26				11	
Железо	380000				3200	29000				
Ртуть						100				
Лантан							100			
Марганец								9,8		100
Никель			100		4,0	34				
Свинец					43			100		
Сурьма		1,1					13			
Скандий	100				0,44					
Селен				22						
Торий	140									
Ванадий			150		9,4			4,3	380	
Вольфрам		0,35							100	
Цинк		100								

Примечание. Концентрации нормализуются по концентрации, принимаемой за 100 для элемента, считающегося характерным в каждом факторе.