А.К. Ташенов 1 , А.С. Кабылова 1 , М.В. Фронтасьева 2 , Н.М. Омарова 1 , С.В. Моржухина 3

¹ Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан, ² Объединенный институт ядерных исследований, сектор нейтронного активационного анализа и прикладных исследований лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, Дубна, Московская область, Российская Федерация,

³ Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области университет "Дубна", Дубна, Московская область, Российская Федерация

Оценка атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов в Карагандинской области на основе метода мхов-биомониторов

Аннотация: В работе приведены результаты оценки загрязнения окружающей среды следовыми элементами на основе анализа мхов-биомониторов, собранных в центральном Казахстане. Концентрации элементов определяли с помощью нейтронного активационного анализа и атомной абсорбционной спектрометрии в Объединенном институте ядерных исследований. В целом было определено 39 элементов, в том числе тяжелые металлы.

Ключевые слова: Биомониторы, тяжелые металлы, метод мхов-биомониторов, нейтронный активационный анализ, атомная абсорбционная спектрометрия.

DOI: https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-130-1-54-61

Введение. Загрязнение атмосферного воздуха является одной из основных проблем, стоящих перед человеком на протяжении нескольких десятилетий. Среди многочисленных веществ, поступающих в атмосферу в результате антропогенных действий, особое внимание уделяется тяжелым металлам. Возрастающее накопление тяжелых металлов может привести к нарушению экологического баланса, также ТМ могут вызвать серьёзные заболевания у человека.

В настоящее время для биомониторинга атмосферного воздуха активно развивается метод мхов-биомониторов. В конце 1980-х годов была основана Международная кооперативная программа по изучению воздействия загрязнений воздуха на естественную растительность и сельскохозяйственные культуры (ICP Vegetation, формально ICP Crops). Vegetation принимают участие ученые из 40 стран (Harmensetal., 2013b). Программа координируется Центром экологии и гидрологии (CentreforEcologyandHydrology (CEH)) в Бангоре (Великобритания) [1]. В 2014 году координация Европейского одновременного сбора мхов перешла в Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна, Российская Федерация) [2]. В Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ) на протяжении многих лет ведутся работы по изучению загрязнения воздуха тяжелыми металлами с помощью нейтронного активационного анализа (Frontasyevaetal., 2016) [3]. С 2015 года Казахстан участвует в этой программе Комиссии ООН по дальнему трансграничному переносу воздушных загрязнений в Европе (UNECE LRTAP) с использованием метода мхов-биомониторов. В настоящей работе впервые представлены результаты исследований воздушных загрязнений тяжелыми металлами на территории центрального Казахстана (Карагандинская область).

В Карагандинской области расположено большое количество промышленных предприятий [4-5]. Здесь работают горнодобывающие и перерабатывающие предприятия, такие как ТОО "Корпорация "Казахмыс", "Арселор МитталТемиртау", ТОО СП"Nova-цинк", ОА "Жайремский ГОК", ОАО "ГРК АБС-Балхаш", ОАО "Разрез Шубаркольский" и другие.

В целом, в Центральном Казахстане находятся 35 крупных горнодобывающих и перерабатывающих предприятий. Также в регионе работают 31 обогатительная фабрика и

9 перерабатывающих заводов. В области находится 68% угля республики, в том числе 100% коксующего угля. Все города Карагандинской области являются населенными пунктами с сильно нарушенной экологией [6].

Цели: определить содержание тяжелых металлов и других токсичных элементов на основе метода мхов-биоиндикаторов, нейтронного активационного анализа и атомной абсорбционной спектрометрии, а также оценить радиационную ситуацию в Карагандинской области.

Методы исследования

Характеристика территории пробоотбора. Территория Карагандинской области расположена в континентальной Западно-Сибирской степной зоне. Карагандинская область граничит на севере с Акмолинской и Павлодарской, на северо-западе - с Кустанайской, на востоке - с Восточно-Казахстанской, на юге - с Жамбылской и Южно-Казахстанской, на юго-западе - Кызылординской областями. Площадь региона составляет 428 тысяч км 2. Территория с севера на юг простирается на 1300 км, с востока на запад - на 700 км.

Отрицательные стороны географического положения области - удаленность от четырех океанов, поэтому здесь климат засушливый. Для Карагандинской области и республики в целом характерен материковый климат, который имеет большую контрастность, резкие сезонные колебания.

Пробоотбор. В октябре 2018 года были собраны 38 образцов мхов на территории центрального Казахстана, где находятся 35 крупных горнодобывающих и перерабатывающих предприятий (Рис. 1-2) [7]. Были собраны 6 видов мхов Hypnum cupressiforme, Brachythecium salebrosum, Abietinella abietina, Homalothecium sericeum, Homalothecium philippeanum, и Homalia trichomanoides (Рис. 3). Пробоотбор осуществляли в соответствии с Инструкцией по пробоотбору Программы ООН по воздуху Европы [https://icpvegetation.ceh.ac.uk/get-involved/manuals/moss-survey].



Рисунок 1 – Основная карта точек пробоотбора в Карагандинской области

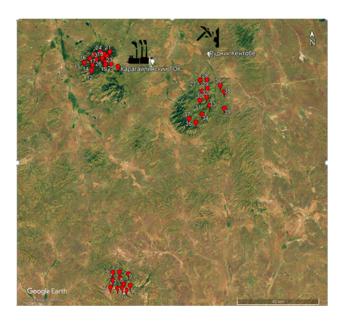


Рисунок 2 – Карта точек пробоотбора в Карагандинской области



Рисунок 3 – Виды мхов, использованные в исследовании [8]

НАА. *Нейтронный активационный анализ* (*HAA*) — это ядерный процесс, используемый для определения концентраций элементов в образце. Круг элементов, определяемых на ректоре ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ для растительности включает в себя Ag, Al, As, Au, B, Br, Ca, Cd, Ce, Cl,

Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Hf, Hg, I, Ir, K, Li, Mg, Mn, Zn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Th, W, V, U. При этом погрешность анализа в большинстве практических случаев составляет от 1 до 10 процентов, а предел обнаружения от сотен нанограмм до единиц пикограмм [9].

Пробоподготовка для нейтронно-активационного анализа Подготовку образцов к облучению проводили в химической лаборатории СНААПИ. Образцы мхов не измельчали, сушили при комнатной температуре до постоянного веса (Steinnes et al, 1994).

Для определения элементов по короткоживущим изотопам образцы мхов около 0,3 г упаковывали в полиэтиленовые пакетики и в алюминиевые чашки — по долгоживущим изотопам (Puc. 4) [10].





Рисунок 4 – Упакованные пробы образцы мхов для НАА

ААС. Атомно-абсорбционная спектрометрия (AAC) — распространённый в аналитической химии инструментальный метод количественного элементного анализа (современные методики атомно-абсорбционного определения позволяют определить содержание почти 70 элементов Периодической системы) по атомным спектрам поглощения (абсорбции) для определения содержания металлов в растворах их солей. ААС отличается высокой избирательностью, чувствительностью, экспрессностью [11]. С помощью данного метода в настоящем исследовании определялись Cu, Cd и Pb.

Пробоподготовка для атомно-абсорбционного анализа. Для атомно-абсорбционного анализа брали 0,3 г образцов мхов и помещали в тефлоновые сосуды. Далее в сосуды с образцами добавляли 5 мл азотной кислоты и 2 мл перекиси водорода. Для полного разложения сосуды помещали в микроволновую систему (Mars-6 микроволновая система разложения проб, СЕМ(США)). Разложение проб осуществляли в два этапа. На первом этапе при температуре 160 ° С, давлении 20 бар, мощности 400 В, и времени 15 минут. На втором этапе температура, давление, мощность оставались неизменными, время составляло 10. После охлаждения до комнатной температуры образцы переносили в 100 мл колбы и доводили до метки с би-дистиллированной водой.

С помощью атомно-абсорбционного спектрометра iCE 3300 с электротермической (графитовая кювета) атомизацией (Thermo Fisher Scientific, США) определяли Cd, Cu, и Pb.

Контроль качества. Калибровочные растворы для атомной абсорбции готовили из стандартного раствора 1 г/л (AAS standard solution; Merck, DE). Для калибровки нейтронно-активационного анализа использовались следующие сертифицированные стандарты Национального института стандартов и технологий (NIST, Gaithersburg, MD, USA): 1632c (NIST), 1633b (NIST), 1547(NIST). 1549 (NIST), 1633c (NIST), 2709 (NIST), и SL-1 (IAEA).

Результаты. В целом, 39 элемента (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, **Cu,** Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, **Cd,** Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Tm, Hf, Ta, W, Au, **Pb,** Th и U) были определены с помощью нейтронного активационного анализа и атомной абсорбционной спектрометрии (отмечены жирным шрифтом). Значения медианы и диапазоны концентраций для исследуемых элементов представлены в таблице 1. При исследовании содержания тяжелых металлов на территориях вблизи Карагайлинского горно-обогатительного комбината и рудника

Кентобе в образцах мхов было обнаружено превышение содержания меди, цинка, марганца, железы, вольфрама и свинца. На руднике Кентобе железную руду добывают открытым способом, в состав исходной руды входят тяжелые металлы, которые при транспортировке и переработке руды выделяются в атмосферу виде неорганической пыли. В образцах мхов, собранных на расстоянии 100 км от медеплавильного комбината наблюдаются наибольшие концентрации цинка и меди. Высокие значения концентрации свинца наблюдается в точках вблизи Балхашского горно-металлургического комбината и Карагайлинского горно обогатительного комбината. Полученные результаты свидетельствуют о высоком уровне загрязненности медью, цинком, свинцом и другими токсичными элементами.

Таблица 1 - Среднее, медиана, минимум, максимум значений 39 элементов, полученных с помощью НАА (36 элементов) и ААС (Cu, Cd, и Pb) $\mathrm{Mr/kr}$

Элемент	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум
Na	605,08	441,5	187	2060
Mg	2385,8	1835	1180	5850
Al	3227,8	2435	967	11600
Cl	412,1	124	56	2290
K	7003,4	5740	3330	18200
Ca	8010,5	6890	3970	15700
Sc	0,7	0,49	0,103	5
Ti	147,8	121,5	39	525
V	4,2	3,1	0,8	18
Cr	6,3	5,4	3,2	15,2
Mn	187,7	154	53	584
Fe	1732,1	1395	501	5050
Co	0,7	0,615	0,326	1,47
Ni	2,9	2,45	1,1	6,2
Zn	61,1	49	16,5	179
As	1,2	1,1	0,21	3,16
Br	9,4	5,45	1,5	48
Rb	12,8	10,05	4,95	38
Sr	39,1	31,25	18	93
Zr	11,8	7,95	2,3	55
Sb	0,2	0,198	0,042	0,78
I	2,7	1,615	0,63	30
Cs	1,1	0,313	0,083	12,2
Ba	124,0	114	10,7	305
Sb	0,2	0,198	0,042	0,78
I	2,7	1,615	0,63	30
Cs	1,1	0,313	0,083	12,2
Ba	124,0	114	10,7	305
La	5,5	2,25	0,74	55
Ce	5,8	3,655	0,96	27,6
Nd	6,0	2,5	0,15	49
Sm	1,4	0,45	0,115	12
Tb	0,4	0,076	0,02	3,46

Продолжение таблицы 1

Элемент	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум
	-		-	
$\mid Tm$	0,4	0,060	0,005	4,500
Hf	0,2	0,15	0,07	0,88
Ta	0,1	0,033	0,010	0,287
W	0,5	0,315	0,083	3
Au	0,0	0,004	0,001	0,026
Th	0,9	0,4275	0,19	12
U	4,5	0,14	0,063	67
Cu	10,7	9,27	5,43	21,88
Cd	0,2	0,21	0,03	0,52
Pb	6,9	6,95	1,47	16,71

Заключение. В данной работе на основе анализа мхов-биоиндикаторов методом НАА и ААС впервые получены результаты на содержание тяжелых металлов в центральной части Казахстана. Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на импульсном быстром реакторе ИБР-2. В целом, были определены 39 элементов с помощью этих методов. Проведенные исследования показывают значительную загрязненность ТМ окружающей среды промышленных регионов Карагандинской области. Основными загрязняющими элементами являются медь, цинк, железо, марганец и свинец. Высокие концентрации этих элементов представляют наибольшую опасность для здоровья человека. Это указывает на необходимость изучения миграции тяжелых металлов и регулярного проведения биомониторинга атмосферного воздуха.

Список литературы

- 1 Harmens H, Mills G, Norris D, (2013) Heavy metals and nitrogenrin mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe. Bangor, UK, NERC/Centre for Ecology Hydrology. [электронный ресурс] URL: http://nora.nerc.ac.uk/502676/1/N502676CR.pdf. (Дата обращения: 26.09.2019).
- 2 Наша наука. Тяжелые металлы. 2017. [электронный ресурс] URL: https://icpvegetation.ceh.ac.uk/ourscience/heavy-metals (Дата обращения: 12.01.2020).
- 3 Frontasyeva M.V., Steinnes E., Harmens H. Monitoring long-term and large-scale deposition of air pollutants based on moss analysis. Chapter in a book "Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens: Passive and Active Approach State of the Art and Perspectives", Edts. M. Anicie Urosevie, G. Vukovie, M. Tomasevie, Nova Science Publishers, New-York, USA, 2016.
- 4 Статистический бюллетень. Основные показатели работы промышленности, 2010 г.
- 5 Статистический бюллетень. Технико-экономические показатели работы теплоэлектростанции, гидростанции и котельной, 2010 г.
- 6 Конкабаева А.Е., Ишмуратова М.Ю. Оценка накопления тяжелых металлов в почве, воде ирастениях промышленных регионов Карагандинской области (Монография) 2016. -С. 28-43 [Электронный ресурс] -URL:http://rep.ksu.kz/bitstream/handle/data/3602/ Konkabayeva ocenka nakopleniya 2016. pdf. (Дата обращения: 08.09.2019).
- 7 Конкабаева А.Е., Ишмуратова М.Ю. Оценка накопления тяжелых металлов в почве, воде ирастениях промышленных регионов Карагандинской области (Монография) 2016. -С. 28-43 [Электронный ресурс]- URL:http://rep.ksu.kz/bitstream/handle/data/3602/Konkabayeva ocenka nakopleniya 2016.pdf. (Дата обращения: 08.09.2019).
- 8 Виды мхов. [Электронный ресурс] URL: https://org/wikipedia/ (Дата обращения: 17.11.2019).
- 9 Фронтасьева, М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни: обзор // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2011.- Том. 42, № 2.- С. 636-716.
- 10 Steinnes E., Hanssen J.E., Rambek J.P., Vogt N.B., Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis. Water, Air, and Soil Pollution, 74 (1), 121, 1994.
- 11 Чегринцев, С. Н. Атомно-абсорбционный анализ: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу Физико-химические методы анализа / С. Н. Чегринцев Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 44 с.

Θ .К.Ташенов 1 , А.С.Қабылова 1 , М.В.Фронтасьева 2 , Н.М.Омарова 1 , С.В.Моржухина 3

¹ Л.Н.Гумилев атындагы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

- ² Ядролық зерттеулердің біріккен институты , И.М. Франк атындағы нейтронды физика лабораториясы, нейтронды активтендіруді талдау және қолданбалы зерттеулер секторы, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей Федерациясы
- ³ ММУ мемлекеттік бюджеттік білім беру мекемесі, «Дубна» университеті, Дубна, Мәскеу облысы, Ресей Федерациясы

Қарағанды облысында мүк-биомониторингі әдісі негізінде ауыр металдар мен басқа да токсинді элементтердің ауаға түсуін зерттеу

Аңдатпа. Бұл жұмыста Орталық Қазақстаннан жиналған үлгілердің мүк-биомониторингі әдісі негізінде қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануын бағалау нәтижелері келтірілген. Элементтердің концентрациясын нейтрондық активациялық талдау әдісімен және атомдық абсорбциялық спектрометрия көмегімен ядролық зерттеулердің біріккен институтында анықталды. Жалпы алғанда, 39 элемент анықталды, оның ішінде ауыр металдар.

Түйін сөздер: Биомониторлар, ауыр металдар, мүк-биомонитор әдісі, нейтрондық активациялық талдау, атомдық абсорбциондық спектрометрия.

A.K.Tashenov ¹, A.S.Kabylova ¹, M.V.Frontasyeva ², N.M.Omarova ¹, S.V. Morzhukhina ³

 $^1\ L.N.\ Gumilyov\ Eurasian\ National\ University,\ Nur-Sultan,\ Kazakhstan$

- ² The Joint Institute for Nuclear Research, the sector of neutron activation analysis and applied research at the Laboratory of Neutron Physics. THEM. Franca, Dubna, Moscow Region, Russian Federation
- ³ State Budgetary Educational Institution of Higher Education, Moscow Region, Dubna University, Dubna, Moscow Region, Russian Federation

Assessment of heavy metal and other toxic elements deposition in the Karaganda Region based on moss analysis

Abstract. The results on assessing trace element contamination of the environment based on analysis of moss biomonitors collected in Central Kazakhstan. Concentrations of elements were determined by neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry in the Joint Institute for Nuclear Research. A total of 39 elements were identified, including heavy metals.

Keywords: biomonitors, heavy metals, method moss biomonitor, neutron activation analysis, atomic absorption spectrometry.

References

- 1 Harmens H, Mills G, Norris D, (2013) Heavy metals and nitrogenrin mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe. Bangor, UK, NERC/Centre for Ecology Hydrology. [Electronic resource]. Available at: http://nora.nerc.ac.uk/502676/1/N502676CR.pdf. (Accessed: 26.09.2019).
- 2 Nasha nauka. Tyazhelye metally. 2017. [Our science. Heavy metals], [Electronic resource]. Available at: https://icpvegetation.ceh.ac.uk/our-science/heavy-metals. (Accessed: 12.01.2020).
- 3 Frontasyeva M.V., Steinnes E., Harmens H. Monitoring long-term and large-scale deposition of air pollutants based on moss analysis. Chapter in a book "Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens: Passive and Active Approach State of the Art and Perspectives", Edts. M. Anicic Urocevic, G. Vukovi?, M. Tomasevic, Nova Science Publishers, New-York, USA, 2016.
- 4 Statisticheskij byulleten. Osnovnye pokazateli raboty promy shlennosti, 2010 g. [Statistical Bulletin. Key industry performance indicators, 2010].
- 5 Statisticheskij byulleten. Texniko-e'konomicheskie pokazateli raboty teploe lektrostancii, gidrostancii i kotel noj, 2010 g. [Statistical Bulletin. Technical and economic indicators of the thermal power plant, hydroelectric power station and boiler house, 2010].
- 6 Konkabaeva A.E., Ishmuratova M.Y U. Ocenka nakopleniya tyazhelyx metallov v pochve, vode i rasteniyax promy shlennyx regionov Karagandinskoj oblasti (Monografiya) [Assessment of accumulation of heavy metals in soil, water and plants of industrial regions of Karaganda region (Monograph)], (Karaganda, Kazakhstan. 2016, P. 37-43) [Electronic resource].
 - Available at:http://rep.ksu.kz/bitstream/handle/data/3602/Konkabayeva ocenka nakopleniya 2016.pdf. (Accessed: 08.09.2019).
- 7 Konkabaeva A.E., Ishmuratova M.Yu. Ocenka nakopleniya tyazhelyx metallov v pochve, vode i rasteniyax promy shlennyx regionov Karagandinskoj oblasti (Monografiya)
 - [Assessment of accumulation of heavy metals in soil, water and plants of industrial regions of Karaganda region (Monograph)], (Karaganda, Kazakhstan. 2016, P. 28-43) [Electronic resource],
 - Available at: http://rep.ksu.kz/bitstream/handle/data/3602/Konkabayeva ocenka nakopleniya 2016.pdf. (Accessed: 08.09.2019).
- 8 Vidy mhov [types of mosses], [Electronic resource]. Available at: https://org/wikipedia. (Accessed: 17.11.2019).
- 9 Frontaseva, M. V. Nejtronnyj aktivacionnyj analiz v naukah o zhizni: obzor , Fizika elementarnyh chastic i atomnogo yadra [Neutron activation analysis in the life sciences, Physics of Particles and Nuclei, 2011], Vol. 42, № 2.-P. 636-716. [in Russian].

- 10 Steinnes E., Hanssen J.E., Rambek J.P., Vogt N.B., Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis. Water, Air, and Soil Pollution, 74 (1), 121, 1994.
- 11 Chegrincev, S. N. Atomno-absorbcionnyj analiz: Metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu laboratornyh rabot po kursu "Fiziko-himicheskie metody analiza" [Atomic absorption analysis: Guidelines for performing laboratory work on the course " Physical and chemical methods of analysis"] (Tomsk Polytechnic University, 2014, 44 p.) [in Russian].

Сведения об авторах:

 $Tauenos\ A.K.$ - доктор химических наук, профессор, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

 $Kaбылова\ A.C.$ - магистрант 2-го курса специальности химия, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

Фронтасъева М.В. - кандидат физико-математических наук, советник директора лаборатории нейтронной физики по прикладным исследованиям и инновациям, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 20, Дубна, Россия. Омарова Н.М. - кандидат биологических наук, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, Казахстан.

 $Моржухина \ C.B.$ - кандидат химических наук, Государственный университет "Дубна", ул. Университетская, 19, Дубна, Россия.

 $Tashenov\ A.K.$ - doctor of chemical sciences, professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satpayev str.2, Nur-Sultan, Kazakhstan.

 $Kabylova\ A.S.$ - 2-year master student of specialty chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satpayev str.2, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Frontasyeva M.V. - candidate of physical and mathematical sciences, Head of the Neutron Activation Analysis and Applied Research Sector, Joint Institute for Nuclear Research.

Omarova N.M. - candidate of biological sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satpayev str.2, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Morzhuhina S.V. - candidate of chemical sciences, Dubna State University, Universitetskaya street 19, Dubna, Russia.

Поступила в редакцию 14.02.2020