СТАТЬИ

УДК 504.064.3

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МХОВ-БИОМОНИТОРОВ В УСЛОВИИ РАЗНОЙ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

^{1,2}Каманина И.З., ^{1,2}Каплина С.П., ^{1,2}Виноградов И.И., ³Чигоева Д.Н.

¹Государственный университет «Дубна», Дубна, e-mail: kamanina@uni-dubna.ru; ²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна; ³ОАО «Русатом Гринвэй», Москва

В работе изучено микростроение поверхности мхов-биомониторов *Hylocomium splendens* и *Pleurosium schreberi*, собранных в условиях разной техногенной нагрузки на территории республики Северная Осетия – Алания (РСО-Алания). Изучение мхов и аэрогенных образований на их поверхности проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенного рентгеновским спектрометром. Наземные части мхов-биомониторов на территориях с низким уровнем техногенной нагрузки содержат единичные аэрогенные тонкодисперсные образования. Минимальный набор элементов в составе атмогенных частиц отмечается в районе с. Дур-Дур, что позволяет рекомендовать данную территорию в качестве фоновой. Микростроение поверхности мхов, собранных в зоне влияния Унальского хвостохранилища и в г. Владикавказе, а также химический состав тонкодисперсных частиц на их поверхности свидетельствует о высокой аэротехногенной нагрузке со стороны объектов горно-перерабатывающей промышленности РСО-Алания. Частицы содержат С, N, O, Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Rb, Pb, Ti и др. В состав аэрогенных частиц на поверхности мхов во всех опробованных участках присутствует Рb, что указывает на необходимость контроля его содержания в атмосферном воздухе на территории РСО-Алания.

Ключевые слова: биомониторинг, загрязнение, мхи, растровая электронная микроскопия, республика Северная Осетия

STUDY OF THE SURFACE OF MOSS-BIOMONITORS UNDER DIFFERENT TECHNOGENIC LOADS

^{1,2}Kamanina I.Z., ^{1,2}Kaplina S.P., ^{1,2}Vinogradov I.I., ³Chigoeva D.N.

¹Dubna State University, Dubna, e-mail: kamanina@uni-dubna.ru; ²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna; ³Rusatom Greenway, Moscow

In this work, the microstructure of the surface of biomonitor moss Hylocomium splendens and Pleurosium schreberi that was collected under the territory with different technogenic load in the Republic of North Ossetia-Alania (North Ossetia-Alania), has been studied. The investigation of the mosses and aerogenic formations on their surface has been using with scanning electron microscope (SEM equipped with an X-ray spectrometer). The studies have shown that the ground parts of biomonitor moss in the territories with a low level of anthropogenic load contain single aerogenic finely dispersed formations. The minimum set of elements in the composition of atmospheric particles was registered near the village Dur Dur, this fact is allow recommended this territory as a background. The microstructure of the surface of mosses that was collected in the area of the influence the Unalsky tailing dump and in the city Vladikavkaz and the chemical composition finely particles on their surface, indicates a high aerotechnogenic load from the mining facilities in North Ossetia-Alania. The particles contain C, N, O, Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Rb, Pb, Ti and etc. Plumbum was discovered in the composition of aerogenic particles on the surface of mosses in all areas, so need organize the control its content in the atmospheric air in the territory of the Republic of North Ossetia-Alania.

Keywords: biomonitoring, pollution, mosses, scanning electron microscopy, Republic of North Ossetia - Alania

Биомониторы широко применяются в экологических исследованиях. Для оценки состояния атмосферного воздуха часто используют методы биомониторинга с использованием мхов. Мхи являются наиболее информативными видами растений, свидетельствующими о состоянии окружающей среды [1–3]. Строение покровных тканей мхов обеспечивает проникновение химических элементов в клетки мхов, где они участвуют в процессах метаболизма. Накопление химических элементов во мхах может количественно отражать интенсивность аэротехногенного потока. Изучение

элементного состава мхов-биомониторов позволяет получить информацию о содержании загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, в том числе токсичных, выявить участки повышенной экологической опасности и оптимальные для жизнедеятельности человека. В экологических исследованиях широко применяется метод пассивного мониторинга, когда для оценки загрязнения атмосферного воздуха собирают мох в местах его произрастания [3–5]. В качестве активного биомониторинга в последние годы успешно применяется техника «мох в мешках». Для этого истеменно применяется

пользуется мох, собранный в экологически чистых условиях, который затем экспонируется на изучаемой территории. Особенно эффективно применение такого активного мониторинга там, где трудно найти растущий в естественных условиях мох, например в условиях города, на промышленных площадках и др. [6-9]. Наиболее часто для исследования атмосферных выпадений тяжелых металлов в качестве биомониторов используют мхи Hylocomium splendens, Pleurosium schreberi, Hypnum *cupressiforme* [4, 5]. Для активного биомониторинга с помощью техники «мох в мешках» хорошо показал себя мох *Sphagnum* girgensohnii [6, 7].

Высокая разрешающая способность растровой электронной микроскопии (РЭМ) дает возможность изучить характер аэрогенных выпадений на поверхности мховбиомониторов. Изучение микростроения аэрогенных частиц на поверхности мхов с помощью РЭМ позволяет изучить характер кристаллических и биогенных образований, глинистых частиц, солевых накоплений и др., оценить размеры и форму частиц.

Цель настоящей работы — изучить поверхность мхов-биомониторов, произрастающих в условиях разной техногенной нагрузки.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были взяты образцы мха, собранные в условиях с разной аэротехногенной нагрузкой на территории республики Северная Осетия – Алания (таблица). Образцы 1 и 2 собраны на чистых горных участках, в окрестностях с. Дур-Дур и Гизель. Образцы 3–5 собраны на участках, испытывающих техногенное загрязнение: 3 – в районе с. Верхний Унал в зоне влияния Унальского хвостохранилища, образцы 4 и 5 – в г. Владикавказе. Следует отметить, что образцы мха были собраны в 2017 г. до проведения работ по рекультивации Унальского хвостохранилища. Мхи отбирали в соот-

ветствии с общепринятой методикой [10]. Для анализа использовали *Hylocomium* splendens и *Pleurosium schreberi*.

Морфологию поверхности мха изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi S-3400N, оснащенного рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром (EDS Oxford Instruments Aztec). Микрофотографии поверхности были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении в 12 кВ. Энергодисперсионные спектры образцов были получены при ускоряющем напряжении в 12 кВ.

Препараты мха для изучения с помощью РЭМ изготавливались из воздушно-сухих образцов исследуемых мхов. Для изготовления ненарушенных препаратов заранее отобранные небольшие фрагменты мха (до 1 см) крепились на столике-держателе с помощью проводящего углеродного скотча. Для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объёме материала заряда на поверхность мха, методом магнетронного напыления, наносился тонкий проводящий слой (~5 нм) золота-палладия (80:20). Свежие (влагоудерживающие) образцы мхов во время процедуры напыления в вакууме могут сильно деформироваться.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение поверхности мха с помощью растрового электронного микроскопа позволило выявить характерные особенности, связанные с накоплением атмосферных выпадений мхами-биомониторами.

Наземные части мхов имеют сильно шероховатую (хорошо развитую) поверхность (рис. 1, а). Клетки эпидермиса за счет выростов образуют ячеистые структуры, которые обеспечивают осаждение и захват твердых и жидких атмосферных осадков. Это позволяет использовать мхи в качестве своего рода природных аэрозольных фильтров (рис. 2).

Точки отбора проб мхов-биомониторов

| Номер | Место отбора образцов | Координаты точки отбора | |
|---------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|
| образца | | Широта | Долгота |
| 1 | С. Дур-Дур | 43.11901 | 44.04400 |
| 2 | С. Гизель | 43.028546 | 44.562243 |
| 3 | 360 м на ЮЗ от Унальского хвостохранилища | 42.867108 | 44.154969 |
| 4 | Парк Дендрарий, г. Владикавказ | 42.982696 | 44.672347 |
| 5 | Центральный парк культуры и отдыха им. К.Л. Хетагурова, г. Владикавказ | 43.025495 | 44.679122 |

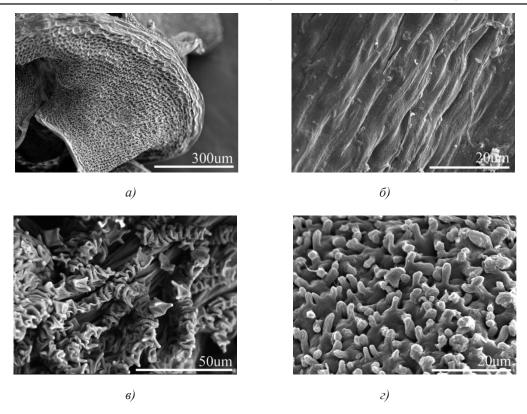


Рис. 1. Поверхность наземной части мхов в окрестностях с. Дур-Дур (а, б) и с. Гизель (в, г)

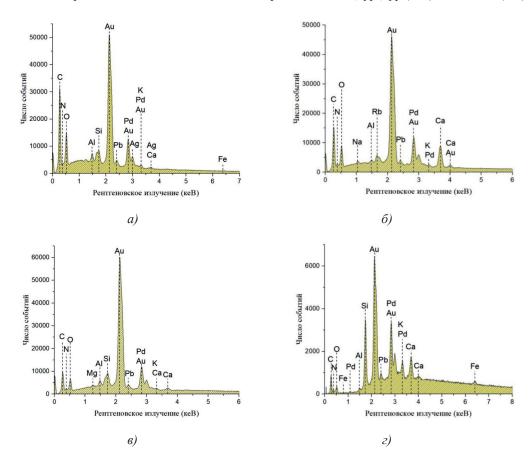


Рис. 2. Спектр поверхности мха в районе с. Дур-Дур (а), спектр аэрозольных частиц на поверхности мха: в районе с. Дур-Дур (б, в); в районе с. Гизель (г)

Ha поверхности собранного mxa, в окрестностях сел Дур-Дур и Гизель, встречаются единичные скопления тонкодисперсных частиц, раковины корненожек, пыльцевые зерна и гифы грибов (рис. 1). Поверхность наземной части мхов чистая, с хорошо выраженной структурой. Тонкодисперсные осаждения на поверхности мха, собранного в окрестностях с. Дур-Дур, преимущественно карбонатные. В качестве примесей содержат К, Na, Al, Si, Mg, Rb (рис. 2). В составе как чистой поверхности мха, так и в пылеватых частицах на поверхности мха присутствует свинец. Пики Au и Pd на спектрах (рис. 2 и др.) связаны с проводящим слоем, полученным в результате напыления образцов.

Тонкодисперсные осаждения на поверхности мха в районе с. Гизель кроме K, Na, Al, Si, Mg, Rb в заметных количествах со-

держат также Fe (рис. 2). Свинец фиксируется в составе в большинстве исследованных аэрогенных частиц.

Изучение с помощью РЭМ образцов мха, собранных в зоне влияния Унальского хвостохранилища, выявило значительно более высокое содержание аэрогенных частиц по сравнению с образцами из окрестностей сел Дур-Дур и Гизель. Тонкодисперсные выпадения представлены как отдельными микрочастицами с преобладающим размером до 2 мкм, так и конгломератами разного размера (рис. 3, а, б, в). В составе частиц присутствуют Si, Al, K, Ca, Na, Mg, Fe, Rb, Pb. Встречаются частицы, в состав которых входят Ті и Ві. Свинец, как в составе поверхности мха, так и в составе тонкодисперсных частиц фиксируется на том же уровне, что и в предыдущих образцах (рис. 3, д, е, г).

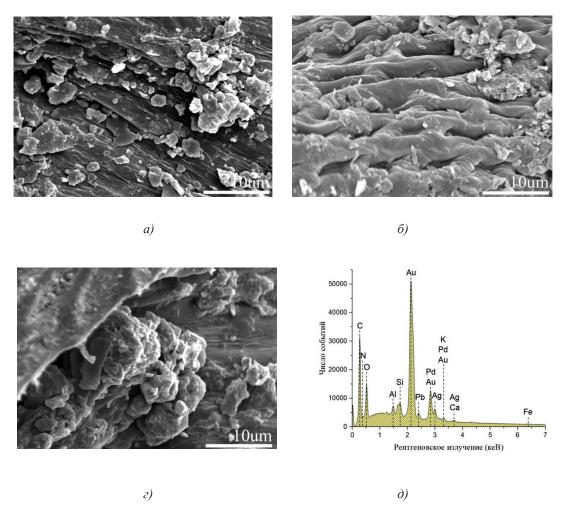


Рис. 3. Поверхность наземной части мхов в зоне влияния Унальского хвостохранилища (а, б, в). Спектры тонкодисперсных частиц на поверхности мха в зоне влияния Унальского хвостохранилища (д, е, ж) (начало рисунка)

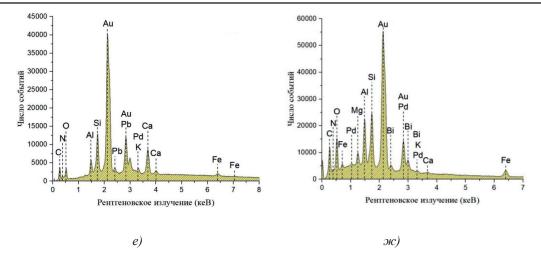


Рис. 3. Поверхность наземной части мхов в зоне влияния Унальского хвостохранилища (а, б, в). Спектры тонкодисперсных частиц на поверхности мха в зоне влияния Унальского хвостохранилища (д, е, ж) (окончание рисунка)

Анализ образцов мха, собранного в Центральном парке культуры и отдыха им. К.Л. Хетагурова, выявил высокий уровень аэротехногенной нагрузки. Поверхность мха имеет хорошо развитую ячеистую структуру. При этом частицы пыли плотно покрывают всю поверхность мха, практически скрывая микростроение поверхности (рис. 4). Даже на внутренних поверхностях листовых пластин отмечаются тонкодисперсные частицы, вероятно захваченные по мере роста последних. Тонкодисперсный материал на поверхности мха представлен скоплениями аморфного материала, а также частицами, имеющими хорошо выраженное кристаллическое строение. В составе аэрогенных частиц аморфного строения присутствуют: C, N, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Cu, Ag, Rb, Pb. В составе частиц, имеющих кристаллическое строение, определяются C, O, Al, K, Ca, Cl, Ti, Rb.

На поверхности образцов мха, собранных в парке Дендрарий (г. Владикавказ), наряду с тонкодисперсным материалом хорошо видна нанопроволока, в составе которой содержатся Ag, Pb, Fe, C, O, Al (рис. 5, a, б). Такого рода образования на поверхности биомониторов авторами встречаются впервые. Скопления аморфных частиц размером 0.5-5 мкм отмечаются в значительно меньших количествах, чем в Центральном парке культуры и отдыха им. К.Л. Хетагурова (рис. 5). В обеих точках опробования выявлен близкий химический состав аморфных аэротехногенных частиц. Частицы содержат C, N, O, Na, Mg, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Rb, Pb, Ti.

Таким образом, изучение поверхности мхов-биомониторов с помощью РЭМ, оснащенного рентгеновским спектрометром, позволило выявить различия в морфологии поверхности мхов на территориях с разным уровнем техногенной нагрузки. Наземные части мхов можно рассматривать как аналоги атмосферных фильтров, так как они обладают хорошо развитой поверхностью, захватывающей и удерживающей атмосферные выпадения. Морфология и химический состав частиц позволяют судить об источнике их происхождения.

Заключение

- 1. На поверхности мха, собранного в окрестностях населенных пунктов Дур-Дур и Гизель, несмотря на хорошо развитую ячеистую поверхность, эрогенные частицы встречаются крайне редко. Тонкодисперсные образования на поверхности мхов в районе с. Дур-Дур содержат минимальный набор примесей, что позволяет рекомендовать данную территорию в качестве фоновой для биомониторинга.
- 2. Микростроение поверхности мхов в зоне влияния Унальского хвостохранилища и в г. Владикавказе свидетельствует о высокой аэротехногенной нагрузке со стороны объектов горно-перерабатывающей промышленности республики Северная Осетия Алания. Особую опасность представляют пылеватые частицы размером до 10 мкм, содержащие свинец и другие токсичные элементы.

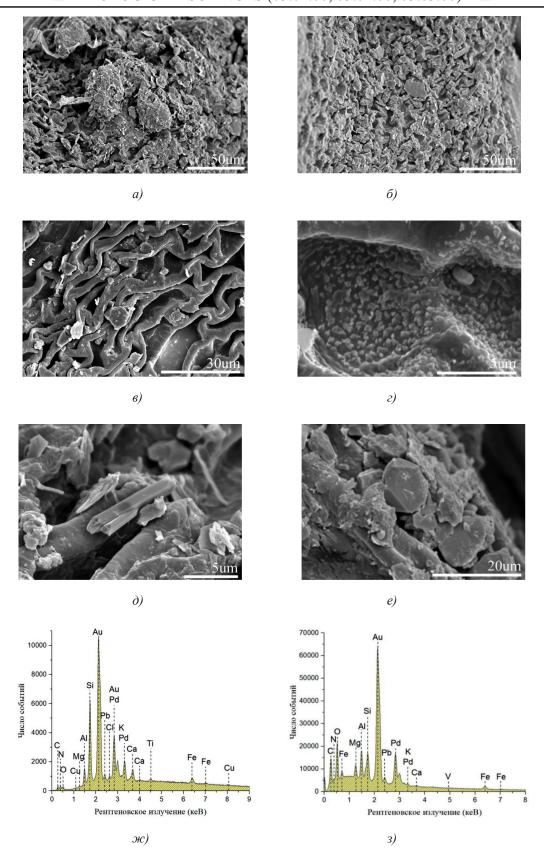


Рис. 4. Поверхность наземной части мхов в Центральном парке культуры и отдыха им. К.Л. Хетагурова, г. Владикавказ: внешние поверхности листовых пластин (а, б); внутренние поверхности (в, г); микрочастицы кристаллического строения (д, е), спектры аэрогенных частиц на поверхности мха (ж, з)

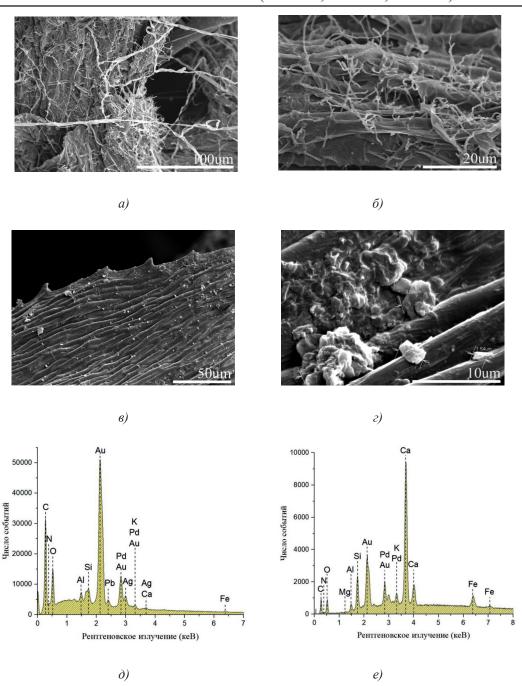


Рис. 5. Поверхность наземной части мхов в парке Дендрарий (г. Владикавказ): нанопроволока (а, б); тонкодисперсные частицы на поверхности мха (в, г). Спектры нанопроволоки (д); тонкодисперсного материала на поверхности мха в парке Дендрарий (г. Владикавказ) (е)

3. Изучение химического состава аэрогенных частиц на поверхности мхов выявило присутствие свинца в составе тонкодисперсных частиц как на территориях с высоким уровнем техногенной нагрузки, так и в условно чистых районах. Это свидетельствует о присутствии этого элемента в составе атмосферного воздуха на террито-

рии РСО-Алания, и необходимости контроля его содержания на постах Росгидромета.

Список литературы

1. Матяшенко Г.В., Чупарина Е.В., Финкельштейн А.Л. Мхи *Hylocomium splendens (HEDW.) В.S.G.* и *Pleurosium schreberi (BRID.) МІТТ.* как индикаторы атмосферного загрязнения побережья южного Байкала // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. 2012. № 11. С. 135–138.

- 2. Рыжакова Н.К., Борисенко А.Л., Меркулов В.Г., Рогова Н.С. Контроль состояния атмосферы с помощью мховбиоиндикаторов // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 1. С. 101-104.
- 3. Шабатура А.В., Блюм О.Б., Тютюнник Ю.Г. Региональные атмогеохимические поля в центральной части северной Украины по данным биогеохимической индикации // Биосфера. 2018. Т. 10. № 1. С. 23–35.
- 4. Вергель К.Н., Фронтасьева М.В., Каманина И.З., Павлов С.С. Биомониторинг выпадения тяжелых металлов на северо-востоке Московской области с помощью метода мхов-биомониторов // Экология урбанизированных территорий. 2009. № 3. С. 88–95.
- 5. Chaligava O., Shetekauri, S., Badawy W.M., Frontasyeva, M.V., Zinicovscaia I., Shetekauri T., Kvlividze A., Vergel K., Yushin N. Trace elements in atmospheric deposition studied by moss biomonitoring using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry in Georgia: Characteristics and impacts. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 2020. Arch Environ Contam Toxicol. DOI: 10.1007/s00244-020-00788-x.
- 6. Shvetsova M.S., Kamanina I.Z., Frontasyeva M.V., Madadzada A.I., Zinicovscaia I.I., Pavlov S.S., Vergel K.N., Yushin N.S. Active moss biomonitoring using the «moss bag technique» in the park of Moscow. Physics of Particles and Nuclei Letters. 2019. № 16 (6). P. 994–1003.

- 7. Швецова М.С., Каманина И.З., Мададзада А.И., Нехорошков П.С., Юшин Н.С., Зиньковская И.И., Павлов С.С., Фронтасьева М.В. Определение следовых элементов (СU, SB, PB, V, ZN) на территории рекреационных зон Москвы с помощью техники «мох в мешках» // Успехи современного естествознания. 2020. № 8. С. 74–82.
- 8. Madadzada A.I., Badawy W.M., Hajiyeva S.R., Veliyeva Z.T., Hajiyev O.B., Shvetsova M.S., Frontasyeva M.V. Assessment of atmospheric deposition of major and trace elements using neutron activation analysis and GIS technology. Baku Azerbaijan Microchemical Journal. 2019. Vol. 147. P. 605–614.
- 9. Zinicovscaia I., Aničić Urošević M., Vergel K., Vieru E., Frontasyeva M., Povar I., Duca G., Active moss biomonitoring of trace elements air pollution in Chisinau, Republic of Moldova. Ecological Chemistry and Engineering. 2018. Vol. 25 (3) P. 361–372. DOI: 10.1515/eces-2018-0024.
- 10. Мониторинг атмосферных выпадений тяжелых металлов, азота и стойких органических загрязнителей в Европе с использованием мохообразных. Пособие по мониторингу // Международная кооперативная программа по воздействию воздушных загрязнений на естественую и сельскохозяйственную растительность. Европейская экономическая комиссия ООН в рамках конвенции о трансграничном переносе на большие расстояния. 2018. 32 с.