


Р. Баргалыи

БИОГЕОХИМИЯ НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЙ

Экофизиологический подход
к биомониторингу
и биовосстановлению



Итало  Российский Институт
Экологических Исследований и Образования

Роберто Баргалли

БИОГЕОХИМИЯ НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЙ

Экофизиологический подход
к биомониторингу и биовосстановлению

Перевод с английского языка И. Н. Михайловой
под редакцией чл.-корр. РАН Н. С. Касимова

Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальностям “Экология”,
“Природопользование”, “Геоэкология” и по направлению
“Экология и природопользование”



УДК 553.2

ББК 72.3

Б 12

Баргальи Р. Биогеохимия наземных растений. Пер. с англ. – И.Н.Михайловой (Институт экологии растений и животных, г. Екатеринбург). М.: ГЕОС, 2005. – 457 с.

ISBN 5-89118-364-1

В книге собран уникальный материал по биомониторингу тяжелых металлов и биовосстановлению наземных экосистем на примере высших растений, мхов, лишайников и грибов. Особый акцент в книге сделан на прикладной аспект проблемы. В книге дается исчерпывающая оценка наиболее надежных методов отбора и обработки проб, их аналитической обработки и интерпретации результатов. На основе экофизиологического подхода рассмотрено поглощение металлов растениями и их миграция по наземным пищевым цепям.

Книга предназначена для студентов и специалистов в области биогеохимии, геоботаники, экологии и других естественных наук. Она также будет полезна специалистам государственных ведомств, осуществляющих экологический контроль состояния окружающей среды.

Научный редактор – член-корреспондент РАН, профессор Н.С.Касимов

Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. M. GEOS, 2005. – 457 p.

With its unique collection of case studies, this book provides detailed coverage of metal biomonitoring and bioremediation in terrestrial ecosystems using higher plants, lichens, mosses and fungi. It gives an exhaustive account of the most reliable procedures for sampling, sample preparation, analytical determinations and interpretation of data. Using an ecophysiological approach, metal uptake by plants and metal transfer along terrestrial food chains are examined.

Target audiences: researchers and students in ecology, biogeochemistry, geobotany, plant sciences and environmental sciences; manager and planners in governmental agencies and industries, and environmental consultants.

Translated by I.N.Mikhailova (Institute of plant and animal ecology, Ekaterinburg)

Scientific editor - Corresponding Member of RAS, Professor N.S.Kasimov

ISBN 5-89118-364-1

© Р. Баргальи, 2005

© Итало-русский институт
экологических исследований
и образования, 2005

Итало Российский Институт Экологических Исследований и Образования

Создан в 1999 г.

Итало-Российский Институт Экологических Исследований и Образования объединяет в Италии университеты Палермо, Бари, Витеобо, Сиены, Урбино, Турина, Катании, Сассари, Университетский Институт Архитектуры Венеции, а в России – университеты Москвы (МГУ им. Ломоносова), Казани, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Ульяновска, Перми и Свободный Международный Университет Политологии и Экологии.

Данная книга выпущена Итало-Российским Институтом Экологических Исследований и Образования при содействии Географического факультета МГУ в рамках программы распространения научной культуры между двумя странами.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В обширной биогеохимической литературе предлагаемая читателю книга профессора университета г. Сиена (Италия) Роберто Баргальи занимает достойное место как пример удачного сочетания критического анализа современного состояния научных основ биогеохимии микроэлементов в растениях с прикладными аспектами биогеохимии, прежде всего биомониторингом окружающей среды. В нашей стране монографические работы по биогеохимии растений единичны, что определило интерес к изданию книги Р. Баргальи в России.

Идеи В. И. Вернадского о биогеохимической роли живого вещества в геологических процессах, о биокосных системах Земли, созданное им учение о биосфере и биогенной миграции веществ получили широкое развитие в нашей стране. В комплексе наук о Земле и о жизни трудно назвать столь же междисциплинарную науку как биогеохимия. Она тесно связана с геохимией, биологией, почвоведением и географией, внутри которых сложились достаточно самостоятельные научные биогеохимические школы. В геологии она представлена собственными биогеохимией, органической геохимией, а в прикладном плане – биогеохимическими поисками полезных ископаемых. В географии и почвоведении биогеохимические идеи нашли широкое применение в геохимии ландшафтов, геохимии и биогеохимии почв, в агрогеохимии. В биологии биогеохимические представления используются в экологии, геохимической экологии, микробиологии, физиологии. Биогеохимия стала особенно актуальна во второй половине XX века, явившись наиболее целостной научной основой при решении многих проблем, связанных с загрязнением природной среды.

Одним из ключевых разделов биогеохимии является биогеохимия растений. В середине прошлого столетия изучение химического состава растений получило широкое распространение во многих странах мира как фундаментальная база для познания биогеохимических циклов в экосистемах и ландшафтах. В прикладном аспекте это выразилось в создании биогеохимических поисков полезных ископаемых, в основе которых лежит поиск ответных реакций растений на повышенные (рудные) концентрации химических элементов в породах. В нашей стране этому посвящены пионерные работы

А. П. Виноградова о биогеохимических провинциях, Д. П. Малюги, А. Л. Ковалевского и др., разработавших методику биогеохимических поисков месторождений.

В последние десятилетия на передний план вышли проблемы загрязнения окружающей среды. Биогеохимические методы стали применяться при экологическом мониторинге, когда в качестве биомониторов используются растения и животные. В СССР этот подход еще в 60–70-х годах, т.е. до осознания экологического кризиса, привел к созданию геохимической экологии (В. В. Ковальский, В. В. Ермаков и др.), а также лежит в основе многих ландшафтно-геохимических исследований (М. А. Глазовская, А. И. Перельман, В. В. Добровольский, Н. С. Касимов, В. А. Снытко и др.). К сожалению, биогеохимические идеи Вернадского и результаты исследований многих российских ученых из-за языкового барьера мало известны за рубежом.

Книга Р. Баргалья в оригинале называется «Следовые элементы в наземных растениях: экофизиологический подход к биомониторингу и биовосстановлению». Сам автор справедливо обращает внимание на то, что он использует термин «следовые элементы», а не «микроэлементы», т.к. концентрации таких макроэлементов как кремний, алюминий, железо в растениях обычно не превышает десятых долей процента, т.е. они содержатся в микроколичествах. В геохимической литературе на русском языке обычно «trace elements» переводится как «редкие элементы», что не совсем верно с экологической точки зрения. Представляется, что содержание книги шире, чем его оригинальное название. Она является не только достаточно полезным монографическим обобщением распределения следовых элементов в наземных растениях, но и может служить учебным пособием для студентов университетов, интересующихся проблемами биогеохимии. Поэтому в русском переводе мы сознательно расширили название книги, чтобы привлечь к ней как можно большее количество читателей. Это связано и с тем, что в России монографии и учебники по биогеохимии в последние годы публикуются крайне редко или представляют собой более широкие обобщения, посвященные не только «биоэкологическим», но и «геоэкологическим» проблемам¹.

Как уже отмечалось, биогеохимия многолика и ракурс исследования весьма сильно зависит от научной специализации автора. Эта

¹ См. например, В. В. Добровольский «Основы биогеохимии» (2003), В. Н. Башкин, Н. С. Касимов «Биогеохимия» (2004), В. Н. Башкин «Биогеохимия» (2004) и др.

книга – взгляд биолога-физиолога на биогеохимию растений. Это во многом определило внимательность автора к механизмам поглощения и распределения следовых элементов не только на организменном, но и на клеточном уровне, что редко анализируется в геолого-биогеохимических и ландшафтно-геохимических работах. Однако используемый в книге подход выходит за рамки собственно биологии, т.к. химический состав растений рассматривается также с почвенно-геохимических и ландшафтно-экологических позиций, что придает исследованию более целостный и междисциплинарный характер.

Другим несомненным достижением книги является тщательный критический анализ опубликованных данных о распределении следовых элементов в растениях, методах отбора проб и аналитических определений. Практически в каждой главе автор подвергает сомнению те действительно весьма противоречивые представления о биогеохимии растений, содержащиеся в литературе. Это заставляет задуматься над существующими постулатами и парадигмами, задавать вопросы и может быть весьма полезно для будущих биогеохимиков. Важно и то, что в книге автор опирается на свой богатый опыт изучения биогеохимии следовых элементов в растениях, особенно во мхах и лишайниках.

Для нашего читателя чрезвычайно важна прикладная направленность книги Р. Баргальи. Автору удалось показать, что изучение микроэлементов в растениях имеет не только познавательную ценность, но и может быть использовано при оценке состояния окружающей среды, осуществлении экологического мониторинга территории и для восстановления качества среды. Р. Баргальи подчеркивает, что программа и методы такого мониторинга должны базироваться на фундаментальных биогеохимических представлениях. И, наконец, книга Р. Баргальи основана на анализе огромного массива литературных биогеохимических данных, отражающих состояние проблемы «следовые элементы в растениях» за рубежом и этим также может быть полезна отечественным исследователям.

В качестве учебного пособия книга Р. Баргальи может использоваться в курсах «Экология», «Биогеохимия», «Геохимия ландшафта» и «Геохимия окружающей среды» для экологических, географических и других специальностей университетов.

Декан географического факультета МГУ
Член-корреспондент РАН

Н. С. Касимов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Без следовых элементов жизнь на Земле невозможна. Однако деятельность человека и природные процессы все сильнее изменяют распространение элементов и их доступность для живых организмов, нарушая тем самым условия, благоприятствующие жизни. Со времени промышленной революции потребление минералов и энергии резко увеличилось; гигантские количества выбрасываемых стационарными и подвижными источниками следовых элементов переносятся на огромные расстояния и затем оседают в наземных и водных экосистемах. Прямое измерение выпадения элементов в экосистеме представляет собой очень трудную задачу вследствие значительного пространственного и временного варьирования концентраций следовых элементов и физико-химических характеристик среды. Кроме того, создание широкой и плотной сети пунктов инструментального мониторинга ограничивается их высокой стоимостью.

Принятие решений о приемлемости измеряемых уровней поллютантов в атмосфере, включение предельных безопасных концентраций поллютантов в нормативные документы, а также контроль состояния экосистем требуют ясного представления о влиянии накопленных следовых элементов на воздух, почву и воду, здания и памятники, и, особенно, на живые организмы (включая человека). Поэтому в течение последних десятилетий рост обеспокоенности выпадением «тяжелых металлов» привел к расширению использования растений и/или животных для оценки уровней загрязнения среды (биоаккумуляция) и /или биологического эффекта загрязнения (биоиндикация).

С каждым годом наши знания о фитомониторинге выпадения следовых элементов, а также о прямых и косвенных биологических воздействиях этих поллютантов, существенно улучшаются. Однако подобные исследования являются междисциплинарными и охватывают биологию, биогеохимию и другие науки об окружающей среде; поэтому накопленные сведения рассеяны в литературе. Исследования элементного состава и химического баланса элементов в растениях, а также эссенциальности, адекватности поступления или токсичности

лежат в области физиологии растений, агрономии и геоботаники. Значительные изменения в распределении и биодоступности следовых элементов являются предметом прикладной экологии и биогеохимии, а оценкой влияния поллютантов на организмы занимается экокотоксикологии.

Некоторые современные учебники описывают общие геохимические свойства и физиологическое действие следовых элементов и их поведение в окружающей среде, но до сих пор невозможно констатировать пригодность и эффективность растений в качестве биоиндикаторов или биоаккумуляторов. До сих пор существует путаница в терминах, и возможности биомониторинга порой недооцениваются или, наоборот, переоцениваются. Даже в одной и той же книге (которая обычно написана несколькими авторами) часто не представляется возможным сравнить данные или дать четкое заключение об эффективности растений как биомониторов. Поэтому целью этой книги является собрание и обобщение наиболее свежих сведений из этой стремительно развивающейся области и обеспечение единого многостороннего анализа ее современного состояния. В то время как некоторые авторы до сих пор заняты поисками новых «идеальных» биомониторов следовых элементов, эта книга подчеркивает необходимость стандартизации процедур и проведения исследований, нацеленных на лучшее понимание механизмов контроля биодоступности следовых элементов, их поглощения и накопления растениями. Подчеркивается необходимость уточнения методов пробоотбора, анализа и интерпретации данных, так как биомониторинг должен обеспечивать быстрые, надежные и недорогие результаты, которые невозможно получить с использованием другого подхода. Следствием этого должно быть повышение авторитета биомониторинга среди лиц, занимающихся контролем и планированием окружающей среды.

Предпринята реальная попытка передать накопленный за 20 лет личный опыт автора в области биомониторинга. Кроме того, проведен синтез имеющихся данных о комплексных процессах, контролирующих распределение следовых элементов между растениями, почвой и атмосферой в городской и промышленной среде, а также в незагрязненных районах.

При составлении книги автор стремился развить представления о геохимическом обилии элементов, их распространении, биодоступности и биоаккумуляции, а также путях влияния этих элементов на организмы и экологические процессы или взаимодействиях с другими стрессовыми факторами среды. Первые три главы книги посвящены общим аспектам биогеохимического круговорота следовых элементов в наземных экосистемах. В первой главе обсуждаются реакции

растений на недостаточное или избыточное содержание в среде следовых элементов, а также химический состав идеального «Стандартного растения». Во второй и третьей главах обобщены основные физико-химические параметры и процессы, определяющие естественный круговорот элементов в системе почва-растение, продемонстрированы некоторые антропогенные изменения биодоступности элементов в почве и обсуждается загрязнение атмосферы следовыми элементами, их перенос и влияние на наземные экосистемы. Следующая глава посвящена использованию организмов для количественной индикации распространения следовых элементов в наземных экосистемах и выбору подходящих биоиндикаторов и биомониторов. Предложения для репрезентативного отбора проб, адекватной пробоподготовки и выбора методов анализа, а также подходы к оценке данных даны в пятой и шестой главах. Затем обсуждаются возможности, преимущества и недостатки использования грибов, эпифитных лишайников, мхов и высших растений как биомониторов следовых элементов; приведены примеры исследований в районах естественных и антропогенных источников следовых элементов (главы 7, 8, 9 и 10). Глава 11 посвящена влиянию следовых элементов на наземные пищевые цепи, использованию беспозвоночных в качестве биомониторов и переносу металлов к позвоночным. Наконец, последняя глава посвящена возможностям применения растений для контроля загрязнения и биорекультивации загрязненных металлами участков. В ней рассматриваются возможности развития технологий биорекультивации, фитоэкстракция металлов, роль растений в искусственных ветландах и создание растительности на мелиорированных землях.

Книга была написана с надеждой на то, что приведенные примеры исследований и открытые дискуссии будут стимулировать оптимизацию процедур биомониторинга и развитие методов биорекультивации. Практически во всех обсуждаемых областях необходимы дальнейшие исследования, и если книга стимулирует их проведение, ее важная цель будет выполнена.

Не претендуя на энциклопедичность и полноту, эта книга включает довольно большое количество ссылок, которые помогут читателю сориентироваться в современной литературе. Как правило, предпочтения отдавались наиболее свежим книгам и статьям, опубликованным в наиболее известных журналах по экологии растений и проблемам окружающей среды. Каждая глава относительно самостоятельна, но в связи с междисциплинарной природой обсуждаемых проблем и взаимозависимостью некоторых тем, оказалось необходимым некоторое количество перекрестных ссылок между главами, рисунками и таблицами. Естественно, проработка каждого предмета не является

исчерпывающей, и неизбежны некоторые повторения. Кроме того, могут встречаться недостатки и даже ошибки, и автор будет признателен за конструктивную критику. И, наконец, автор будет весьма рад, если книга будет служить справочником для исследователей или учебником для студентов-экологов, и если служащие правительственных органов и промышленных предприятий почерпнут из нее полезную информацию.

Публикация этой книги была бы невозможна без горячей поддержки Рут Тремонт, которая терпеливо исправляла английский язык (а порой и писала заново), и Дарио Гаспаро, который подготовил все иллюстрации. Я также очень признателен коллегам (Фабрицио Монацци, Барбаре Джиомарелли и Лауре Карлетти) из отдела биологии окружающей среды университета Сиены за помощь в сборе и архивировании литературы, а также моей семье за понимание и терпение, которые позволили мне посвятить многие выходные и летние каникулы работе над этой книгой. Наконец, я нахожусь в долгу у многих других коллег, которые просматривали и конструктивно критиковали рукопись.

Роберто Баргалли

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЖИЗНЬ РАСТЕНИЙ

Введение

Живые организмы на Земле обитают в биосфере, или экосфере – тонкой оболочке, расположенной на границе между земной корой (литосферой) и атмосферой. Биосфера включает в себя гидросферу (водную массу Земли), педосферу (почву) и нижнюю часть атмосферы. В наземных экосистемах слой почвы глубиной в несколько метров содержит большую часть питательных элементов, необходимых для всех форм жизни, в то время как несколько километров нижней части атмосферы вносят только относительно небольшие количества N_2 , O_2 , CO_2 и воды.

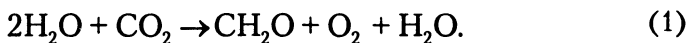
Наша планета начала формироваться около 4,6 миллиардов лет назад. После начальной конденсации тяжелые металлы, такие как никель и железо, опустились внутрь Земли, сформировав ядро. Постепенное охлаждение планеты привело к затвердеванию легких элементов и дифференциации мантии и коры. Когда поверхность Земли остыла до $100^\circ C$ (около 3,8 миллиардов лет назад), из примитивной атмосферы сконденсировалась вода, и CO_2 стал растворяться в ней с образованием карбонат- и бикарбонат-ионов. Эти ионы позволили CO_2 мигрировать из атмосферы в гидросферу и литосферу. Кроме того, алюмосиликаты, доминировавшие в земной коре, взаимодействуя в процессе выветривания с атмосферой и осадками, освобождали минеральные ингредиенты в виде подвижных ионов. Продукты механического и химического выветривания переносились в море, где накапливались в виде растворенных солей или откладывались, формируя осадочные породы. Геологические процессы иногда возвращали эти породы в глубину Земли, где они превращались обратно в первичные минералы под действием температуры и давления [1].

Около трех четвертей горных пород, подверженных сегодня выветриванию, являются осадочными породами [2]. В составе земной коры преобладают алюмосиликаты, но и алюминий, и кремний встречаются в большинстве наземных организмов в крайне низких количествах. Так как жизнь возникла в водной среде, элементный состав

биоты определяется растворимостью элементов в воде, а не их концентрацией в коре. Биохимическая роль элемента определяется его биологической доступностью и функциональными преимуществами по сравнению с другими элементами. Поэтому легкорастворимые катионные формы (калий, натрий, кальций) и элементы, формирующие растворимые оксианионы (например, углерод, азот, сера, фосфор), стали важными биохимическими составляющими. Элементы, редкие в воде (например, ртуть, свинец, бериллий, серебро, кадмий) или формирующие нерастворимые гидроксиды (например, алюминий), встречаются в живых организмах в низких концентрациях и при увеличении их биологической доступности легко становятся токсичными.

Предполагают, что отложения Fe_2O_3 (Banded iron formation) [4] более чем 3 миллиарда лет назад являются доказательством окисления Fe^{2+} кислородом, и, следовательно, самым ранним проявлением существования выделяющего кислород фотосинтеза. Производство кислорода стало решающим фактором в эволюции планеты. Накопившая органический углерод и продуцируя кислород, биота принимала участие в модифицировании геохимии планеты и образовании условий, подходящих для существования эукариотных организмов. Когда в водной среде началось окислирование (около двух миллиардов лет назад), избыток кислорода диффундировал в атмосферу, окисляя газы и минералы на обнаженной поверхности Земли. В свою очередь, перенос электронов от восстановленных соединений к O_2 сопровождался выходом свободной энергии, и эта энергия также сыграла ключевую роль в эволюции эукариот в аэробных метаболических системах. Происходившие в стратосфере фотохимические реакции с участием O_2 привели к формированию озонового слоя. Этот слой, защищающий живые организмы от ультрафиолетового облучения, около 650 миллионов лет назад дал живым организмам возможность заселить сушу. В свою очередь, эволюция биосферы обусловлена ответной реакцией и адаптацией живых организмов к циклическим процессам, происходящим на Земле (например, оледенения). Несколько миллионов видов живых организмов возникли и вымерли в соответствии с изменениями окружающей среды.

С момента появления фотосинтеза жизнь получает большую часть энергии от лучистой энергии Солнца. Солнечная энергия поглощается в растениях хлорофиллом и используется для диссоциации воды в присутствии CO_2 , вызывая восстановление углерода из его окисленной формы (CO_2) в углеводородные молекулы, являющиеся основным поставщиком энергии для экосистем:



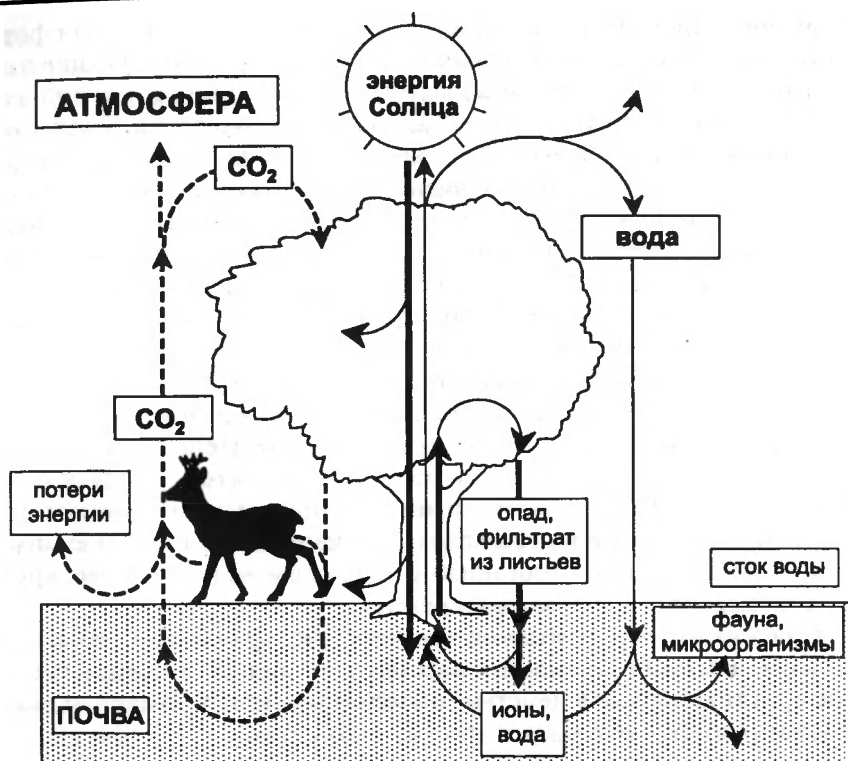


Рис.1.1. Схема потока энергии, а также круговорота воды, CO_2 и элементов в наземных экосистемах

Захват этой энергии в химические связи сопровождается важным для всего живого выделением O_2 . Фотосинтез является также существенным механизмом абсорбции и ассимиляции воды и ионов. Испарение воды через устьица (транспирация) является одним из основных путей возврата почвенной влаги в атмосферу, в то время как эссенциальные ионы и углеводороды становятся доступными для травоядных или, в конце концов, поступают в почву. Основная часть детрита в верхнем слое почвы разлагается бактериями, грибами и почвенной фауной. Питательные элементы освобождаются, а углерод возвращается в атмосферу в виде углекислого газа [5]. В отличие от энергии, которая рассеивается в виде тепла в однонаправленном потоке от одного организма к другому без возможности рециркуляции, вода и химические элементы, образующие органические и органоминеральные соединения живого вещества, остаются в экосистеме и участвуют в биогеохимических циклах (рис. 1.1). Кроме

солнечной энергии, воды, углекислого газа и хлорофилла, для фотосинтеза необходимы определенные элементы, присутствующие в относительно малых (следовых) количествах. Например, магний входит в состав молекулы хлорофилла, а марганец является компонентом ферментов, участвующих в разложении растениями молекулы воды.

В этой главе рассмотрены физико-химические характеристики и поведение в окружающей среде элементов, встречающихся в живых организмах в следовых количествах. Хотя элементный состав растений развивался и приводился в соответствие с геохимией окружающей среды в течение тысячелетий, граница между достаточным и повышенным содержанием элементов является узкой, а механизмы контроля у растений довольно ограничены. Имеющая место в настоящее время мировая вспышка потребления минералов и энергии существенно влияет на распространение, продолжительность пребывания и биологическую доступность микроэлементов. Человек резко изменяет естественные биогеохимические циклы элементов, которые эволюционировали в течение эпох. Эти изменения часто оказывают губительное влияние на организмы и могут вызывать прогрессирующую деградацию окружающей среды.

В целом меньше внимания уделено макроэлементам, таким как кальций, магний или калий – рассмотрены только их основные характеристики и взаимодействие с микроэлементами. В данной книге анализируются «мелочи, которые меняют суть».

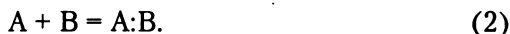
Химические свойства и распространенность элементов

В периодической таблице Менделеева сгруппированы 92 встречающихся в природе элемента. Таблица состоит из 7 строк (периодов, или серий) и 16 колонок (групп, или семейств). Элементы одной группы обычно сходны по химическому поведению, в то время как элементы одного периода изменяются от имеющих высокие электроположительные характеристики (металлические элементы) на левой стороне таблицы до имеющих электроотрицательные характеристики (неметаллы) на правой стороне. Группа 0 содержит инертные газы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон), которые не образуют природных соединений. Только радон представляет собой интерес с точки зрения окружающей среды, так как это радиоактивный газ и его выделение из горных пород и геотермальных источников может достигать опасных уровней, особенно в помещениях [6]. Эти шесть инертных газов, а также водород, бор, углерод, азот, кислород, фтор, фосфор, сера, хлор, бром, йод и астат являются неметаллами. Крем-

ний, германий, мышьяк, селен, сурьма и теллур являются металлоидами, то есть элементами, имеющими некоторые признаки металлов, или встречающиеся как в металлической, так и в неметаллической форме. Остальные 68 элементов являются металлами и характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, высокой плотностью, ковкостью и пластичностью.

Термин «тяжелый металл», или «тяжелый элемент», относится к металлам с плотностью выше $4,5 \text{ г/см}^3$ (иногда приводятся цифры $5,0$ или $6,0 \text{ г/см}^3$). В экологии этот термин часто используют некорректно, включая в него легкие металлы (например, алюминий) и металлоиды (мышьяк, селен) [7]. Возможно, термин «тяжелые металлы» широко принят потому, что вызывает представление об устойчивости и токсичности в биологических системах и о большой продолжительности пребывания или стойкости в окружающей среде. Однако деление элементов на «тяжелые» и «легкие» не имеет смысла с экологической точки зрения, так как обе группы включают элементы с весьма разными характеристиками и разным поведением в окружающей среде.

С экологической точки зрения более важным является поведение металлов в окружающей среде и их способность образовывать связи с органическими и неорганическими лигандами. Реакционная способность элементов в среде определяется их электронной структурой. Из реакций металлов наиболее важна реакция между металлом, который является акцептором пары электронов, или льюисовской кислотой (А), и элементом, который является донором пары электронов, или льюисовским основанием (В), которую можно выразить уравнением:



Реакция приводит к образованию ионной пары, координационного комплекса, или донорно-акцепторного комплекса (А:В). Сильные акцепторы (элементы, характеризующиеся низкой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и высокой плотностью положительного электрического заряда), такие как H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , предпочитают связываться с сильными донорами (элементы с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и высокой плотностью отрицательного заряда), такими как H_2O , OH^- , Cl^- . Слабые акцепторы (т.е. Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+}) предпочитают слабые доноры (например, SH^- , CN^- , алкильные или арильные радикалы RS^-). Например, в одной из наиболее важных природных биохимических реакций – фотосинтезе зеленых растений (см. уравнение 1) – вода (сильный донор) действует как донор электронов для восстановления CO_2 . Вследствие их

высокой реактивности лишь немногие металлы образуют растворимые соли. Большинство металлов встречаются в горных породах в виде оксидов, сульфатов, сульфидов и карбонатов. В биоте они встречаются как карбонаты, фосфаты и металлоорганические соединения.

Распространенность элементов во Вселенной уменьшается с увеличением их атомной массы. Первоначальными элементами во Вселенной были водород и гелий, а более тяжелые элементы формировались путем слияния ядер гелия. Так как гелий имеет атомную массу 4 (атомное число 2), элементы с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными. Слияние ядер гелия, вероятно, продолжалось до железа, после которого элементы, как полагают, возникали путем добавления нейтронов с массой, равной единице, так что четная/нечетная дихотомия становится менее очевидной.

Уменьшение космической распространенности элементов после водорода и гелия имеет несколько аномалий [8]. Например, низкое содержание лития, бериллия и бора приписывается нестабильности их атомной массы внутри звезд. Предполагается, что эти элементы сформировались позднее, путем распада тяжелых элементов [1], и поэтому не стали значимыми компонентами живого вещества.

12 элементов, концентрация которых в земной коре превышает 0,1% (1 мкг/г), составляют 99,9% массы горных пород и, за исключением углерода, водорода, кислорода и фосфора, все они являются металлами [8]. Инертные газы и такие элементы как водород, углерод, азот и сера были «потеряны» из коры, их редкость в первую очередь связана с уменьшением количества газа в родительских пылевых облаках Протоземли. Тем не менее, хотя они и были слишком летучи для того, чтобы удерживаться силой земного притяжения, они стали наиболее важными биохимическими составляющими (рис. 1.2). Следовательно, поступление углерода, азота и серы из атмосферы важно для роста растений. Однако необходимо помнить, что большая доля этих элементов также доступна растениям из повторно используемого углерода, азота и серы, которые получены из атмосферы и литосферы в прежние времена и аккумулярованы в почве.

Состав живого вещества в целом отражает обилие «легких» элементов в коре, и из биологически важных элементов только йод, олово и молибден имеют атомную массу выше 35. Однако, так как жизнь возникла и развивалась в водной среде в течение более чем 2 миллиардов лет, растворимость в воде была основной причиной того, что легкие элементы стали важными биохимическими компонентами. Это также объясняет высокую токсичность для живых организмов таких элементов как ртуть, кадмий, и свинец, содержания которых в воде низкие.

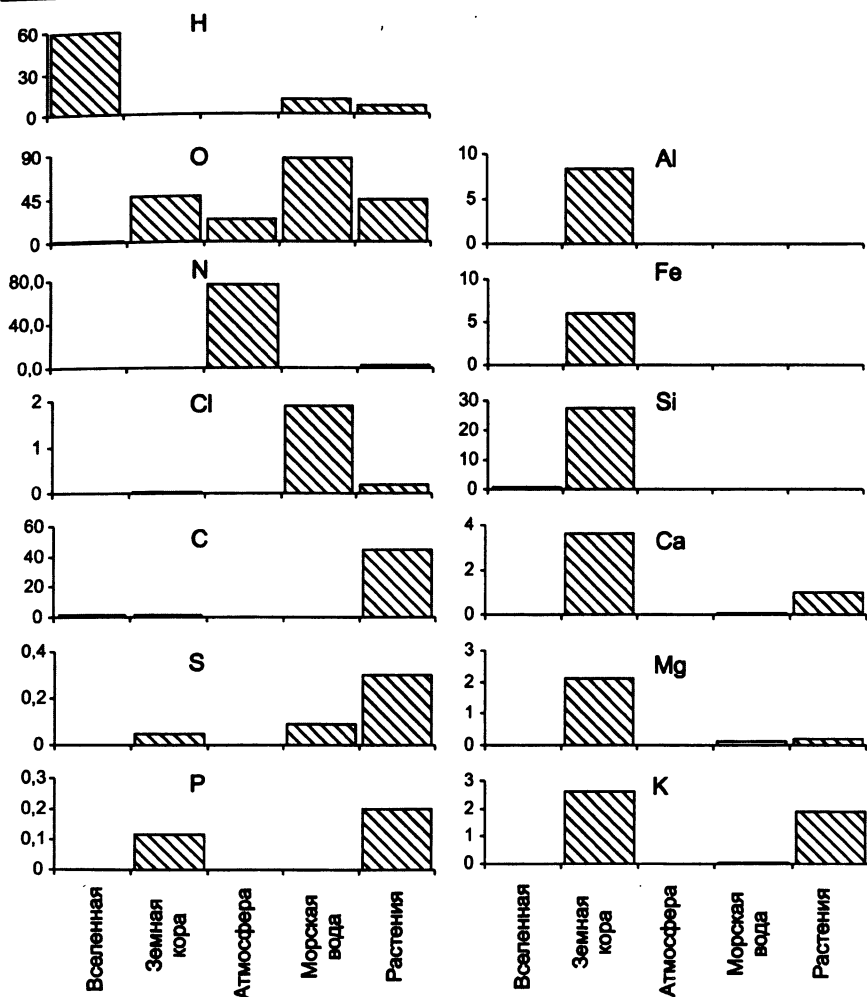


Рис. 1.2. Элементы, наиболее распространенные во Вселенной, в земной коре, атмосфере, морской воде и растениях (%)

Следовые элементы и питание растений

В растениях, при использовании достаточно точных аналитических методов, можно обнаружить большинство элементов периодической таблицы [9]. Листья и корни не способны полностью отсортировать элементы, находящиеся в подходящей для поглощения

форме. Известно, например, что растения поглощают элементы, которые не встречаются в естественной среде, такие как актиноиды и технеций, продукты ядерной технологии [10].

Растения состоят в основном из воды и органического вещества. В отличие от земной коры, сухая масса растений преимущественно (на 95%) состоит из неметаллов (углерода, кислорода, водорода и азота), а также калия, кальция, серы, магния и фосфора (см. рис.1.2). В растениях концентрация этих элементов составляет более 0,1%, и в связи с обилием в растениях эти 9 элементов называют макроэлементами, или макронутриентами. Конечно, это обобщение: например, диатомовые водоросли, осоки, щавель могут содержать кремний в концентрациях, намного превышающих 1000 мкг/г сухого веса, и то же самое может отмечаться для хлора, натрия и брома в галофитах.

Другие элементы, встречающиеся в растениях в более низких концентрациях, обычно называют следовыми элементами. Несмотря на то, что современные аналитические методы позволили повысить точность и надежность определения элементного состава растений, этот термин до сих пор мало используется в литературе. Обычные синонимы этого термина – микроэлементы, микронутриенты, следовая неорганика, следовые металлы, тяжелые металлы. В нашей книге термин «следовые элементы» будет использован для обозначения всех элементов, концентрация которых в растениях меньше 0,1% (1000 мкг/г, или ppm), независимо от того, насколько необходимым или токсичным может быть тот или иной элемент.

Высказана гипотеза [11] о том, что все химические элементы могут быть физиологически значимыми, и различий между эссенциальными и несущественными элементами в природе не существует. По К. Шварцу [12], применение термина «токсичные металлы» оправдано только для практических целей, так как многие, если не все, металлы могут быть токсичными. Например, некоторые элементы (селен, ванадий и никель), которые могут быть токсичными уже при относительно низких концентрациях, в еще более низких количествах являются эссенциальными или полезными для растений. По Б. Маркерт [13], статус микроэлементов изменяется от несущественного, или нетоксичного, к потенциально токсичному почти два раза в год. Однако, по мере развития аналитической техники, будет, вероятно, определена эссенциальность или токсичность большинства элементов, несмотря на то, что пока в наземных экосистемах они мало исследованы.

Хотя разделение элементов в живых организмах на существенные (эссенциальные) и несущественные, возможно, искусственно, оно принято на практике физиологами. Поэтому критерии, используемые

в исследованиях питания, заслуживают упоминания. В целом, элемент рассматривается как эссенциальный, если он оказывает непосредственное влияние на метаболизм растения и не может быть заменен другими элементами в его специфической биохимической роли. Процедура для проверки эссенциальности обычно состоит в сравнении растений, растущих из семян на среде, в которой отсутствует рассматриваемый элемент, и на полной питательной среде. Так как отсутствие одного элемента в растворе изменяет баланс остальных, его, в зависимости от его химических характеристик, обычно заменяют эквивалентным количеством какого-либо катиона или аниона. Однако, несмотря на совершенствование аналитических процедур, проверить эссенциальность элемента все еще достаточно трудно, поскольку среда, на которой выращивают растения, и окружающая среда вряд ли абсолютно лишены тестируемого элемента, и добавки катиона или аниона могут оказывать неожиданное биологическое действие.

Тем не менее, элемент причисляют к эссенциальным, если:

1) истощение его запасов или его удаление непосредственно вызывают симптомы дефицита, то есть аномалии роста, невозможность завершения жизненного цикла, преждевременное старение и гибель (симптомы обычно исчезают, если содержание элемента восстановлено);

2) его дефицит вызывает определенный биохимический дефект на молекулярном уровне, и никакие другие элементы не могут его заменить;

3) элемент влияет на какой-либо аспект метаболизма; не прямые (вторичные) благотворные влияния (например, обратимый ингибирующий эффект на другие элементы) не квалифицируют элемент как эссенциальный.

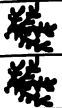

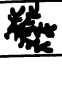


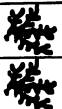




Согласно этим критериям, бор, кобальт, медь, железо, марганец, молибден и цинк относят к эссенциальным следовым элементам. Больше число элементов (алюминий, мышьяк, бром, хлор, хром, фтор, йод, натрий, никель, рубидий, селен, кремний, стронций, титан и ванадий) относят к полезным. Это означает, что важность этих элементов доказана только для некоторых таксономических групп или видов растений и требует общего подтверждения (табл. 1.1). Конечно, эти списки можно рассматривать только как ориентировочные вследствие трудностей определения эссенциальности чрезвычайно низких концентраций этих элементов в экспериментальных условиях.

Существование такой неопределенности при оценке значения элементов для растений становится очевидным, когда читаешь, что М. Фараго [16], например, рассматривает натрий, никель и рубидий как эссенциальные, а олово – как полезный элемент, в то время как Б. Маркерт [13], считая хлор эссенциальным для высших растений и

Таблица 1.1.

Эссенциальные (жирным шрифтом) и полезные следовые элементы для водорослей , грибов  и высших растений 

Элемент	Эссенциальный или полезный для:			Роль и токсичность элемента	
	1	2	3		4
As					Возможно, участвует в метаболизме углеводов и флавоноидов; токсичен
B					Метаболизм и транспорт углеводов; синтез флавоноидов и нуклеиновых кислот, деление клеток и построение клеточной стенки; узкая граница между дефицитом и токсичностью
Br					В бромфенолах; питательные растворы с более чем 5 мг/л могут быть токсичными
Cd					Замещает Zn в морских диатомеях; токсичен для растений при концентрации 1 мг/л в питательных растворах
Cl					Накапливается в галофитах; участвует в осмотических функциях и активации ферментов; относительно нетоксичен
Co					Симбиотическая фиксация азота; относительно нетоксичен
Cr					Возможно, участвует в активации ферментов; токсичен
Cu					Участвует в окислении, фотосинтезе, метаболизме белков и углеводов; очень узкая граница между дефицитом и токсичностью
F					Участвует в преобразованиях цитратов; легко аккумулируется и токсичен для растений при концентрации 5 мг/л в питательных растворах
Fe					Участвует в синтезе хлорофилла и фиксации азота; относительно нетоксичен
I					Входит в состав тирозина и его производных; относительно нетоксичен
Li					Метаболизм галофитов; относительно нетоксичен
Mn					Участвует в фотоллизе воды и синтезе нуклеиновых кислот; относительно нетоксичен
Mo					Участвует в фиксации азота, абсорбции и перемещении Fe; относительно нетоксичен
Na					Аккумулируется галофитами; участвует в активации ферментов; относительно нетоксичен
Ni					Возможно, участвует в транслоцировании азота и действии гидрогеназы; токсичен для растений при концентрации 1 мг/л в питательных растворах
Rb					Возможны каталитические функции и активация ферментов, подобно K; относительно нетоксичен
Se					Компонент глутатион-пероксидазы; токсичен для растений при концентрации 1 мг/л в питательных растворах

1	2	3	4	5
Si				Структурный компонент кремниевых скелетов; относительно нетоксичен
Sr				Возможно, сходные функции с Ca; относительно нетоксичен
Ti				Возможно, фиксация азота и фотосинтез; относительно нетоксичен
V				Липидный метаболизм; может быть токсичен при концентрациях свыше 10 мкг/л
Zn				Участвует в формировании хлорофилла, активации ферментов, метаболизме углеводов и белков; довольно широкая граница между дефицитом и токсичностью

водорослей, подвергает сомнению эссенциальность кобальта для высших растений и отрицает стимулирующий эффект алюминия. Кроме того, ссылаясь на его собственную биологическую систему элементов (основанную на физиологических и биохимических аспектах поглощения элементов растениями и их функциях), а не на физико-химические свойства периодической системы, Б. Маркерт предположил, что в будущем такие элементы как бериллий, стронций, цезий, германий и теллур будут тоже отнесены к эссенциальным. Более того, в противоположность другим исследователям, считавшим, что серебро, кадмий и свинец могут быть необходимыми растениям, и, игнорируя открытие того, что в условиях дефицита кадмий может заменять цинк в морских диатомовых водорослях [17], Б. Маркерт утверждает, что повышенные концентрации некоторых химических форм кадмия и свинца, а также таллия, галлия, сурьмы, индия, висмута и ртути определено токсичны для растений. Таким образом, неудивительно, что некоторые полезные элементы рассматриваются часто как эссенциальные и наоборот.

Показано, что многие микроэлементы играют ключевые роли в метаболических процессах. Например, переходные металлы, такие как цинк, могут формировать стабильные координационные связи на фиксированных позициях белковых молекул, где они работают как катализаторы, индуцирующие или усиливающие активность ферментов. Металлы в ферментах прочно связаны с белком не только для усиления каталитической активности, но, возможно, и для увеличения стабильности белковой части в метаболическом цикле [18]. Переходные металлы с частично заполненными d-орбиталями имеют стабильные состояния окисления, которые отличаются только одной единицей (т.е., Fe^{2+}/Fe^{3+} , Mo^{5+}/Mo^{6+}) и, следовательно, вовлечены в процессы переноса электронов. Некоторые следовые элементы,

вероятно, вовлечены также в механизмы морозо- и засухоустойчивости у некоторых растений [15].

Аккумуляция элемента в тканях растения не обязательно означает, что он играет заметную физиологическую роль; такая аккумуляция может быть просто адаптацией к окружающей среде. Для лучшего понимания значимости элементов для растений необходимо рассматривать не количество элементов в тканях растения, а их физиологические и биохимические функции [19, 20]. Поэтому элементы, составляющие основную массу органического вещества (углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, кремний), отделены от элементов, связанных с органическим молекулами для ферментативной активности (бор, кобальт, медь, железо, марганец, молибден, магний, цинк) или присоединенных к малым молекулам, таким как порфирины и антибиотики (мышьяк, бром, медь, кадмий, фтор, ртуть, селен, ванадий).

Дефицит, взаимодействие и токсичность следовых элементов

Рост и развитие растений зависит от доступности необходимых количеств следовых элементов в почве, разлагающемся органическом веществе, атмосфере и, в случае культивируемых растений, в удобрениях. В наземных экосистемах высшие растения получают большую часть следовых элементов через корневую систему, в то время как низшие растения (т.е. криптогамы, такие как лишайники и мхи) не имеют хорошо развитой сосудистой системы поглощения и зависят в большей степени от сухих и мокрых выпадений из атмосферы (см. гл. 8 и 9). Растения-паразиты и полупаразиты получают микроэлементы из тканей их хозяев с помощью специальных органов абсорбции – гаусторий.

Исследования питания растений показали, что рост растений не зависит от общего количества элементов в почве, атмосфере или аэрируемом питательном растворе. Он зависит от концентрации химических форм, которые могут быть поглощены корнями или листьями. Кроме того, поглощение элемента на единицу массы растения и времени (т.е., доза) должно быть адекватным (т.е. не слишком велико и не слишком мало).

Положение, выдвинутое Парацельсом еще в первой половине XVI века, «Есть ли что-либо, что не ядовито? Все есть яд, и только доза определяет, ядовито это или нет» все еще справедливо, и не только для лекарств, но и для природных химических веществ. Сформу-

лированный более чем через 100 лет закон минимума Либиха, согласно которому рост определяется элементом, находящимся в минимальных количествах, – другое правило, которое до сих пор справедливо. Однако этот закон не рассматривает взаимодействий между следовыми элементами. Для оптимального роста и размножения растений необходимы не только адекватное поглощение элементов, но и правильные их пропорции.

Корни растений одновременно подвержены воздействию многих элементов в почве, и эти элементы взаимодействуют разными путями. Например, один элемент может стимулировать или ингибировать абсорбцию других элементов, или отсутствие одного элемента может усиливать токсичность других. Кроме того, комбинированный физиологический эффект двух и более элементов может быть больше (в связи с синергическими взаимодействиями) или меньше (вследствие антагонистических взаимодействий), чем сумма отдельных физиологических эффектов каждого. Довольно мало известно о взаимодействии между макро- и микроэлементами [15], не говоря уже о взаимодействиях между микроэлементами.

Поглощение следовых элементов часто ингибируется макроэлементами (особенно магнием, кальцием и фосфором), а следовые элементы, в свою очередь, могут ингибировать поглощение макроэлементов. Эти две группы могут конкурировать за общий транспортный механизм в мембранах и за транспортные белки. Например, Mg^{2+} и Mn^{2+} предпочитают формировать стабильные связи с такими донорами электронов, как фосфаты или карбоксильные группы. Селен и теллур могут встраиваться на места серы и таллия, а калий и AsO_4^{3-} – на место PO_4^{3-} благодаря сходным химическим свойствам. Кадмий и ртуть могут конкурировать с цинком за SH- радикалы, замещая его в цинкосодержащих металлоферментах. Следовательно, так как элементы со сходными химическими свойствами могут быть вовлечены в различные биохимические процессы, некоторые элементы могут оказывать как антагонистическое, так и синергическое действие на другие. При этом взаимодействие элементов влияет на степень стрессового воздействия окружающей среды. Известно, например, что кальций может ослаблять действие алюминия и других токсичных металлов, и наличие в цитоплазме Ca^{2+} или связанных с кальцием метаболических процессов может быть сигналом токсичности металлов [16].

Когда элемент поступает в недостаточных количествах, происходят нарушения метаболических циклов растений, отмечается слабый рост или его аномалии. У некоторых видов видимые симптомы дефицита специфичны для определенного элемента: например, «белая почка» кукурузы и «мелкие листья» цитрусовых при дефиците

цинка. Опубликовано исчерпывающее описание наиболее распространенных симптомов дефицита элементов у различных культур [21]. Однако видимые проявления дефицита элементов (наиболее распространены хлорозы и некрозы листьев) обычно неспецифичны и могут быть вызваны другими факторами среды: морозом, засухой, загрязнением почвы и атмосферы. Например, пожелтение ветвей хвойных вследствие прямого воздействия солнечной радиации становится все более распространенным явлением в лесах на определенной высоте над уровнем моря. Определить реальную причину этого явления весьма затруднительно, т.к. оно может быть связано с дефицитом магния, действием озона, изменением пигментов или других клеточных компонентов листьев, а также с комбинацией этих явлений [22].

Задолго до того, как симптомы дефицита становятся видимыми, у растений уже происходят определенные нарушения метаболизма. Поэтому для улучшения ранней диагностики дефицита элементов были предложены различные оценки ферментной системы. Однако, хотя некоторые биохимические и физиологические параметры (или биомаркеры) могут быть эффективны в определении наличия и степени дефицита и/или других неблагоприятных эффектов, они редко специфичны. Более того, их применение затруднительно в полевых условиях, и результаты очень вариабельны. Поэтому аналитическое определение содержания элементов в почве и растениях и вычисление молярных отношений взаимодействующих элементов все еще является наиболее широко используемым тестом для диагностики дефицита.

Концентрации биодоступных микроэлементов в почве или элементный состав чувствительных видов растений, отобранных в различных условиях, используются во многих странах для выявления регионов с дефицитом элементов в почве, что обычно связано с историей почвообразования, несмотря на то, что прогрессирующая ацидификация среды и рост интенсивной сельскохозяйственной практики неизбежно влекут за собой применение определенных следовых элементов на больших площадях [23].

Симптомы дефицита могут исчезнуть после добавления питательных веществ в почву, и растение может успешно развиваться. Однако дальнейшее добавление питательного вещества необязательно ведет к дальнейшей стимуляции роста, потому что после превышения определенных уровней (зависящих от чувствительности растения и специфики элемента) все питательные вещества становятся токсичными (см. приведенное выше высказывание Парацельса). Зависимость между увеличением поглощения любого следового элемента и развитием растений описывается кривой «доза-эффект» (рис. 1.3). Недостаточное или чрезмерное поступление элемента определяют



Рис.1.3. Схема поглощения элементов растениями и реакций растений на повышение концентраций следовых элементов в среде

проявления дефицита или токсичности и гибель растений в экстремальных условиях, а плато кривой указывает диапазон концентраций, внутри которого элемент не является ни токсичным, ни дефицитным. В зависимости от вида или экотипа растения, а также количества и доступности элемента в среде, дозовые кривые могут быть симметричными или асимметричными, с широким или узким плато (то есть с широким или узким диапазоном толерантности). В целом, растения более резистентны к повышенному поступлению конкретного элемента, чем к его недостатку.

Согласно К. Шварцу [12], механизмы эссенциальности и токсичности связаны с разными системами и органами. Поэтому между токсичностью и эссенциальностью нет функциональной зависимости, и следовые элементы, которые токсичны в относительно низких концентрациях, в еще более низких могут быть высоко эссенциальными. Некоторые элементы и/или виды растений имеют очень узкий диапазон эссенциальности. Например, некоторые виды растений требуют более чем 0,02 мг/л селена в питательном растворе, но для оптимального роста концентрации должны быть ниже, чем 1мг/л [24].

В полевых условиях оценка токсичных концентраций и действия следовых элементов на растения являются тяжелой задачей. На результаты таких исследований оказывают влияние доступные химические формы, соотношение элементов в почве и атмосфере и рассматриваемые виды растений. Поэтому, хотя простые ионы или ионные комплексы с органическими и неорганическими лигандами алюминия, мышьяка, бора, висмута, кадмия, хрома, меди, ртути, никеля, свинца, сурьмы, селена, теллура, таллия и цинка обычно считаются наиболее токсичными для растений, указываемые порядки токсичности металлов весьма различны [24].

В загрязненной металлами среде у растений могут появляться видимые симптомы токсичности, такие как изменение окраски листьев, хлорозы и некрозы. Эти признаки, а также угнетенный рост или тератологические проявления являются полезными индикаторами. Однако, как и в случае дефицита, метаболические процессы в клетке могут протекать без проявления визуальных симптомов. Тогда информация может быть получена от присутствия или отсутствия других видов в растительном сообществе (то есть специфичных видов-индикаторов).

Избыток определенных элементов в растительной клетке может модифицировать проницаемость клеточной мембраны, что приводит к выщелачиванию ионов и растворенных веществ. Некоторые металлы (как медь или ртуть) имеют высокое сродство к сульфгидрильным и карбоксильным группам и могут вызывать в плазмалемме уменьшение активности АТФазы, которая ответственна за электронную помпу и поэтому участвует в механизме клеточной проницаемости. Высокое сродство металлов к сульфгидрильным группам может также ингибировать биосинтез ферментов и хлорофилла. Кроме того, некоторые компоненты клетки могут повреждаться свободными радикалами, формирующимися при участии металлов. В растительных клетках существуют механизмы удаления этих свободных радикалов (например, через ферментные и неферментные антиоксидантные системы, такие как глутатион, витамины С и Е и гидрохиноны) [25]; и известно, что уровни общего глутатиона и активности глутатион-редуктазы увеличиваются с ростом поглощения металлов или других стрессовых воздействий окружающей среды [26]. Так как избыток металла может вызывать также повышение активности пероксидаз, в качестве биомаркеров вызванного металлами стресса у растений были предложены некоторые анализы ферментов. Однако, как и в случае дефицита металла, эти тесты не точные; одни и те же результаты могут быть вызваны разными стрессовыми факторами, такими как патогенные инфекции, присутствие озона и других атмосферных поллютантов [27]. Еще раз повторим, что химические анализы растений и почвы являются наиболее легкими и прямыми инструментами для определения повышенного поступления элементов.

Развитие толерантности к металлам у растений

Толерантность как генетически обусловленный феномен

Некоторые виды растений, растущие на породах с высокими содержаниями металлов (металлофиты), с давних времен используют-

ся для обнаружения рудных тел. Например, применение *Minuartia vernia* для обнаружения рудных жил описано более чем 4 века назад [28], и этот представитель семейства гвоздичных до сих пор используется как геоботанический или биогеохимический индикатор [29]. В последние десятилетия выполнено много экофизиологических исследований растительных сообществ на почвах, содержащих повышенные концентрации хрома, меди, никеля, селена и цинка. Представлено несколько исчерпывающих обзоров устойчивости и адаптаций растений [15, 30–32].

Воздействие на естественные растительные сообщества повышенных концентраций металлов (например, в районах антропогенного загрязнения или прогрессирующей эрозии рудных месторождений) инициирует процесс отбора среди разных видов растений. В действительности, в зависимости от находящегося в избытке элемента и видовых различий в поглощении и аккумуляции металлов, только определенные виды растений способны выработать механизмы толерантности и, следовательно, выжить.

Несмотря на огромное количество проведенных физиологических исследований, мы все еще далеки от удовлетворительного понимания механизмов толерантности у растений. Показано, что некоторые виды растений или генотипы, растущие на обогащенных металлами почвах, толерантны к металлам, в то время как образцы того же вида, произрастающие в обычных условиях, имеют нормальный порог чувствительности к токсичным металлам. Такие значительные различия реакций генотипов одного и того же вида или таксономически близких видов до сих пор не имеют объяснения. Более того, и низшие, и высшие растения могут встречаться в местах недавнего (в течение последних 30 лет) загрязнения, демонстрируя, таким образом, очень быструю адаптацию к загрязнению металлами [32].

С тех пор, как была доказана генетическая основа толерантности растений к металлам, количество работ в этой области резко увеличилось, т.к. это представляет хорошим примером микроэволюции и создает возможность изучать адаптацию к окружающей среде. Поэтому, в дополнение к геоботаническим и экологическим работам, в последние годы выполнено большое число генетических и физиологических исследований [32]. В целом показано, что толерантность к металлам является генетически обусловленным феноменом и кодируется (полностью или частично) одним основным доминантным геном. Однако, в противоположность выдвигавшимся несколько лет назад предположениям, толерантность растений не является металлоспецифичной. Это означает, что некоторые растения толерантны ко многим металлам. По-видимому, толерантностью к металлам обладают

все эндемичные виды, но существует постепенный переход (от низкой толерантности до высокой) среди толерантных экотипов, фенотипов или рас. Таким образом, согласно В. Эрнсту [29], введение термина «гипераккумулятор» для обозначения растений, у которых концентрации элементов достигают по меньшей мере 1000 мкг/г сухого веса [33], проблематично, так как у одного и того же вида аккумуляция металлов зависит от генетических и экологических факторов. Даже у особей одного вида, растущих в одном и том же районе, могут быть обнаружены значительные различия в аккумуляции металлов.

Механизмы толерантности и выбор растений для биомониторинга

В ходе эволюции растения не выработали специфичной системы поглощения ионов: все растворимые формы могут поглощаться, переноситься в надземные части растения и распространяться в тканях. В почве, обогащенной доступными формами металлов, корни являются первыми органами-мишенями. Поэтому для оценки токсического действия металлов и/или толерантности растений предложен корневой тест [34] и так называемый индекс толерантности (отношение прироста корня в содержащем металлы растворе к приросту в контрольном растворе). Результаты ясно показывают, что каждое растение, независимо от его видовой принадлежности, проявляет защитную реакцию на повышенное содержание металлов. Эти реакции состоят из нескольких метаболических процессов, направленных на предотвращение поступления металлов или уменьшение их токсического действия.

При сходных экологических условиях и в присутствии одних и тех же элементов у растений существуют три разных типа поглощения (см. рис.1.3):

1) «эксклюдеры» развивают механизмы, которые предотвращают поглощение и перенос ионов [35];

2) «индикаторы» абсорбируют и аккумулируют металлы, но при этом развивают механизмы уменьшения токсического эффекта (например, образование хелатных комплексов, ограничение распространения поглощенных ионов и их химическая инактивация); такие виды являются подходящими объектами для биомониторинга, так как концентрации элементов в них отражают их доступные количества в окружающей среде;

3) «аккумуляторы» могут аккумулировать без вреда для себя высокие концентрации металлов, иногда безотносительно к физиологической значимости этих металлов и их содержания в окружающей среде.

Концепция избирательности аккумуляции металлов и создание мембранных защитных механизмов разработана не очень хорошо. Тем не менее, существуют доказательства того, что некоторые виды растений аккумулируют токсичные металлы (Al, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) преимущественно в корнях; в то время как концентрации в листьях остаются более или менее постоянными, несмотря на варьирование содержания металлов в почве [31]. Когда основным источником элементов для растений является почва, широко распространенным феноменом является иммобилизация металлов в плазматических мембранах корней или грибов-микоризообразователей. Содержание металлов в тканях уменьшается в ряду корни>стебли>листья>плоды>семена. Однако при атмосферном загрязнении весьма значимо поглощение металлов через листья в виде частиц (например, свинец) и газов (ртуть).

В корнях растений катионы металлов могут присоединяться электростатическими связями к пектинам (которые характеризуются высокой емкостью катионного обмена и способностью формировать мостиковые связи) или к заряженным группам белков клеточной стенки. Кроме того, в клеточных стенках корней могут встречаться еще более сложные химические связи. В межфибриллярных пространствах клеточных стенок обнаружены выпавшие аморфные фазы металлов, такие как карбонаты или фосфаты [36, 37].

Детоксикация элементов

Высшие растения обычно имеют селективную систему поглощения ионов, но некоторые пары ионов (например, K^+/Na^+ , Ca^{2+}/Mg^{2+}) различаются слабо. Отдельные виды растений могут ингибировать транспорт ионов через мембраны или усиливать механизмы избирательного поглощения элементов. Например, в присутствии большого количества K^+ и Na^+ галофиты могут адаптироваться к флуктуациям солености среды путем соответствующей корневой избирательности [38]. На серпентинитовых почвах избыток магния может аккумулироваться в тканях растений и оказывать токсическое действие; но некоторые хорошо адаптированные к таким почвам виды и генотипы могут проявлять избирательность в пользу кальция [39].

Контактируя с некоторыми почвенными растворами, клетки корней подвергаются действию токсичных ионов, которые поражают клеточные мембраны (что вызывает вымывание калия из клеток) или ингибируют действие ферментов на поверхности корней. Но С. Уэйпрайт и Х. Вулхауз [40] обнаружили, что устойчивая к меди раса *Agrostis tenuis* меньше подвержена вымыванию калия или ингибиро-

ванию поверхностных ферментов, чем раса, устойчивая к цинку, или другие расы того же самого вида. Недавно такие же механизмы толерантности были обнаружены в мембранах *Silene vulgaris* и *Mimulus guttatus* [32]. Это показывает, что устойчивость растений к меди и другим редокс-активным металлам может быть связана в первую очередь со структурными изменениями плазматической мембраны, в то время как детоксикация цинка происходит в основном внутри клетки. В действительности растения проводят цитозольную детоксикацию цинка, перемещая его в клеточные компартменты типа вакуолей, где он не может влиять на основные метаболические процессы. Накопления в вакуолях цинка, кадмия, свинца и других металлов встречаются как у устойчивых, так и у чувствительных к металлам видов. Однако эксперименты с изолированными вакуолями и протопластами показали, что вакуоли толерантных видов могут аккумулялировать значительно большие количества металлов, чем вакуоли чувствительных растений. Последние, вероятно, имеют менее эффективную систему транспорта на уровне тонопласта, а не меньшую накопительную способность вакуолей [41]. Малат, который обычно присутствует в высоких концентрациях у толерантных к цинку растений, действует, вероятно, как переносчик в процессе транспорта через тонопласт. В вакуолях цинк обычно образует соединения с цитратами, фитатами и оксалатами, а малаты возвращаются в цитоплазму [36]. Независимо от механизма, изоляция цинка в вакуолях клеток корней толерантных видов играет ключевую роль, потому что, в отличие от чувствительных растений, металл практически не переносится в надземные части и не может оказывать влияние на важные метаболические процессы, например, на фотосинтез.

Детоксикация элементов внутри клетки может также происходить путем связывания элемента с определенными соединениями в безопасные комплексы. Известно, например, что у чувствительных и толерантных растений увеличение поглощения некоторых металлов, особенно кадмия, может вызывать продуцирование связывающих металлы пептидов, называемых фитохелатинами [42, 43].

Будучи менее изученными, чем металлотионеины у животных, фитохелатины тем не менее обнаружены во всех исследованных растениях (от водорослей до двудольных растений), и было продемонстрировано, что синтез фитохелатинов имеет общую энзимологию с синтезом глутатиона. Выдвинута гипотеза, согласно которой эти соединения участвуют в гомеостатическом контроле ионов металлов в клетках растений, однако их точная роль в детоксикации металлов до сих пор неясна [43, 44]. Кроме того, нет доказательств взаимосвязи между степенью резистентности к металлам и повышенной способностью к продуцированию фитохелатинов [36].

В связи с неблагоприятными условиями среды многие растения (аккумуляторы) развили способность накапливать следовые элементы в количествах, превышающих их содержание в почве или других растениях в том же районе. Химические и биохимические исследования тканей растений с необычной аккумуляцией элементов часто показывают присутствие металлоорганических соединений. Те растения, которые аккумулируют селен, например, хотя и принадлежат к нескольким разным родам (например, *Astragalus*, *Stanleya*, *Xylorhiza*, *Conopsis*), развили процессы продуцирования небелковых селеноаминокислот, таких как Se-метилселеноцистеин. В противоположность, «виды-неаккумуляторы» синтезируют селенометионин и Se-метилселенометионин, которые встроены в белки и, конечно, в ферменты. У никель-аккумулирующих видов металл образует комплексы с яблочной и малоновой кислотами или образует цитратно-никелевый комплекс, а аккумуляторы фтора переводят абсорбированные неорганические фториды во фтор-ацетаты [31].

Кроме показанных на рисунке 1.4 механизмов толерантности к металлам, высшие растения обладают некоторыми защитными механизмами против большого количества биотических стрессов, таких

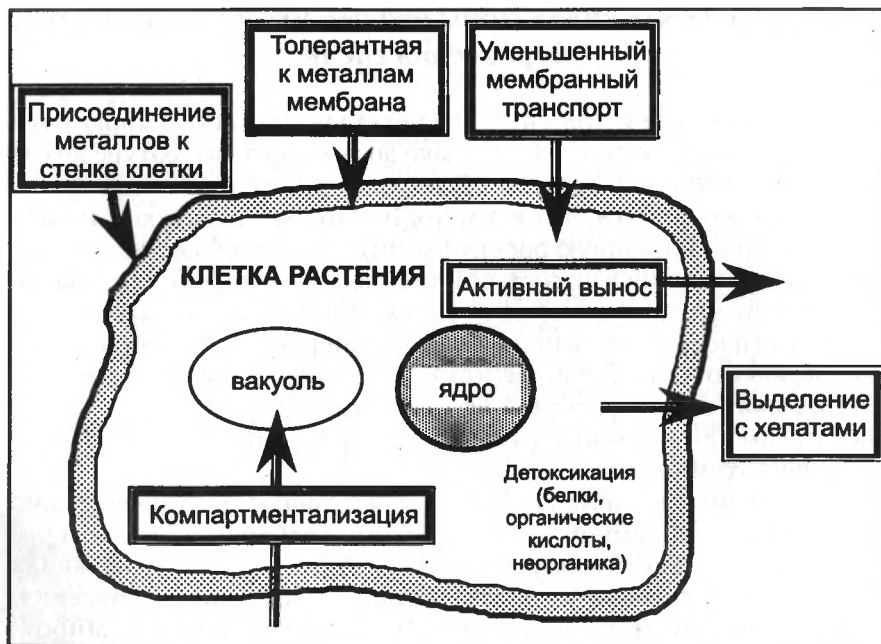


Рис.1.4. Схема некоторых механизмов толерантности у высших растений

как действие растительноядных животных, насекомых и патогенных микроорганизмов, а некоторые виды могут отвечать и на абиотические стрессы локализованными защитными реакциями [45]. Например, в противоположность большинству растений, которые аккумулируют металлы преимущественно в корнях, некоторые устойчивые к меди растения перемещают элемент из корня в побег, чтобы избежать повреждения апекса корня. Согласно В. Эрнсту [36], это происходит у таких растений, как *Silene vulgaris*, где необновляемая корневая система сохраняет элемент до следующего сезона. Для увеличения емкости накопления побега у резистентных растений часто развивается многостеблевой побег, в то время как чувствительные растения имеют небольшое количество стеблей.

Как правило, концентрации металлов в листьях растений увеличиваются с возрастом растения, но у некоторых видов увеличение становится значительным в старых листьях перед листопадом. Это представляет собой другой полезный способ удаления избыточных металлов из растений.

Растения как индикаторы рудных месторождений и загрязнения среды

Биологические методы поисков металлов описаны во многих публикациях (например, 46-48). Однако до сих пор в литературе не разделяются геоботанический и биогеохимический методы. В данной книге предполагается, что все методы, которые включают визуальную или дистанционную оценку растительных сообществ для определения изменений в их составе или относительном обилии, появление необычных жизненных форм, физиономических и/или морфологических черт и присутствие специфических «индикаторных» видов, являются геоботаническими. Методы, которые предполагают химический анализ растений для выявления загрязнения окружающей среды или наличия геохимических аномалий, рассматриваются как биогеохимические.

Основное внимание будет сосредоточено на концентрациях элементов в надземной части растений, особенно у тех, которые перемещают и аккумулируют следовые элементы в концентрациях, отражающих таковые в субстрате или атмосферных выпадениях (аккумулятивные индикаторы). Наиболее простым и широко используемым параметром для определения относительных уровней элементов в растениях и почве является коэффициент концентрации

(concentration factor, CF) (отношение концентраций элементов в надземных частях растений к концентрациям в почве). Однако сам по себе он не обеспечивает достаточной информации о биодоступности металлов, содержащихся в почве. Для определения степени исключения или аккумуляции элемента в корнях и его перемещения необходимо также определить отношение концентраций элементов в корнях к таковым в почве, а также между надземной частью растений и корнями. Корни в биогеохимических исследованиях рассматриваются редко вследствие трудностей сбора и анализа (например, необходимости удалить все почвенные частицы). Более того, корни не дают информации об атмосферных выпадениях следовых элементов или о «поедании» их травоядными животными.

Ответная реакция растений на увеличение концентраций металлов в среде носит практически линейный характер (см. рис.1.3). Соответственно, у растений, которые накапливают элементы относительно к концентрациям металлов в среде, значения CF обычно больше единицы; у тех, которые не поглощают их при любых концентрациях в почве (виды-экслюдеры), CF много ниже единицы. В данной книге будут рассмотрены в основном виды растений, CF которых приближается к единице, так как они являются чувствительными геохимическими аккумулятивными индикаторами. Хотя термин «индикатор» может применяться также к растениям, которые при геоботаническом анализе свидетельствуют об определенных характеристиках среды, только CF-подход может помочь выделить надежные геохимические индикаторы.

При рассмотрении вышеупомянутых взаимодействий между элементами и разнообразных механизмов, благодаря которым растения (даже разные генотипы одного вида) предотвращают или уменьшают поглощение, перенос и токсичность следовых элементов, становится очевидным, что линейная связь, показанная на рис. 1.3, возможна только теоретически. Иногда вид растения может вести себя как биогеохимический индикатор для некоторых элементов и как аккумулятор для других. Поэтому, используя надземные части аккумулятивных индикаторов для оценки относительного содержания следовых элементов в почве и/или атмосферных выпадениях, необходимо, прежде всего, определить, ведет ли себя изучаемый вид как аккумулятор или экслюдер по отношению к отдельным элементам или группам элементов. Для этого полезно сравнить концентрации элемента в надземных частях индикаторных растений со «стандартным растением». Недавно И. Гэбриэл и Д. Пэттен [49] предложили мескитовое дерево (*Prosopis glandulosa*) как «соносское стандартное растение»

(рис.1.5) и разработали руководство для интерпретации различий в неорганическом составе растений в растительных сообществах полупустынь юго-запада США. Ранее, основываясь на примере так называемого «стандартного человека», установленного Международной комиссией радиологической защиты [50] для оценки дозы радиации в теле человека, Б. Маркерт [51] предложил использовать «обобщенное стандартное растение». Как и другие искусственные стандарты (например, стандарты морской и пресной воды, почвы или осадков), стандартного растения в природе не существует. Тем не менее, путем сравнения аналитических данных, полученных в последние годы разными лабораториями для мхов, папоротников или высших растений из различных экосистем, был установлен элементный состав «обобщенного стандартного растения» (см. рис.1.5). Естественно, данные о видах-аккумуляторах и видах-эксклюдерах, а также растениях с аномальным содержанием элементов (как, например, галофиты), не учитывались. Для любого изучаемого вида все отрицательные или положительные отклонения от значений «обобщенного стандартного растения» могут быть представлены в виде процентов на одном графике. При этом способе возможно сравнение элементного состава всех растений и выявление аккумуляции или потери одного и более элементов.

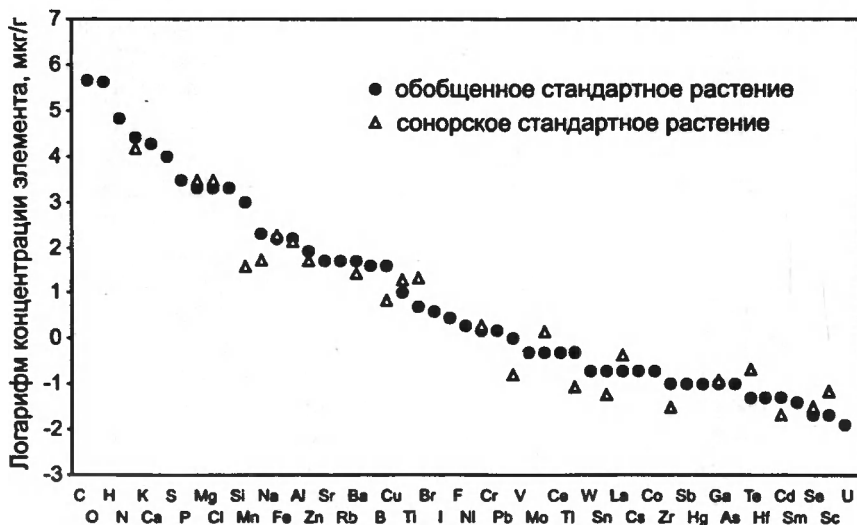


Рис. 1.5. Элементный состав «Обобщенного стандартного растения Маркерта» и «Сонорского стандартного растения», по данным [49, 51]

На рис.1.6 показаны концентрации 25 элементов в листьях нескольких деревьев (*Quercus ilex*, *Quercus cerris* и *Olea europaea*) и мхах (*Hypnum cupressiforme*, *Scleropodium purum* и *Hylocomium splendens*), используемых в настоящее время в Средиземноморье в качестве количественных индикаторов загрязнения среды следовыми элементами [52, 53]. Листья деревьев были собраны в районах центральной Италии с разными фоновыми концентрациями разных элементов. Листья *Q.cerris* характеризуются повышенной аккумуляцией марганца, в то время как остальные элементы присутствуют в концентрациях того же порядка, что и в «обобщенном стандартном растении» Б. Маркерт, или ниже. Графики содержания элементов в двух видах дубов, обитающих в одних и тех же экосистемах, и листья олив из того же района показывают высокий уровень сходства; основным отличием являются концентрации марганца. В одних и тех же местобитаниях мхи по сравнению с листьями деревьев накапливают более высокие концентрации элементов, содержащихся в почвенных частицах, таких как алюминий, железо и титан, а также элементов, которые могут переноситься в атмосфере на дальние расстояния (например, ртуть, ванадий, свинец, мышьяк, селен, олово) [54]. Это объясняется тем, что в противоположность высшим растениям, они не способны к селективному поглощению корнями и получают элементы в основном из принесенной ветром пыли и атмосферных выпадений [55]. По этой причине в течение последних 30 лет мхи широко используются как количественные индикаторы выпадения следовых элементов [56].

Заключение

Из короткого обзора следует, что в процессе эволюции элементный состав растений в основном приспособляется к геохимии окружающей их среды. У большинства растений развился лишь ограниченный контроль над низкой или чрезмерной доступностью тех элементов, которые в норме встречаются в их тканях в следовых количествах (в ppm- и ppb-диапазонах). Однако развитие механизмов толерантности у некоторых растений не только позволило им выживать в экосистемах, где антропогенное воздействие увеличило биологическую доступность следовых элементов, но также определило возможность использования отдельных видов растений как геоботанических и геохимических индикаторов. Более того, с использованием устойчивых экотипов могут быть рекультивированы районы, загрязненные отходами разработок полезных ископаемых или металлургического производства.

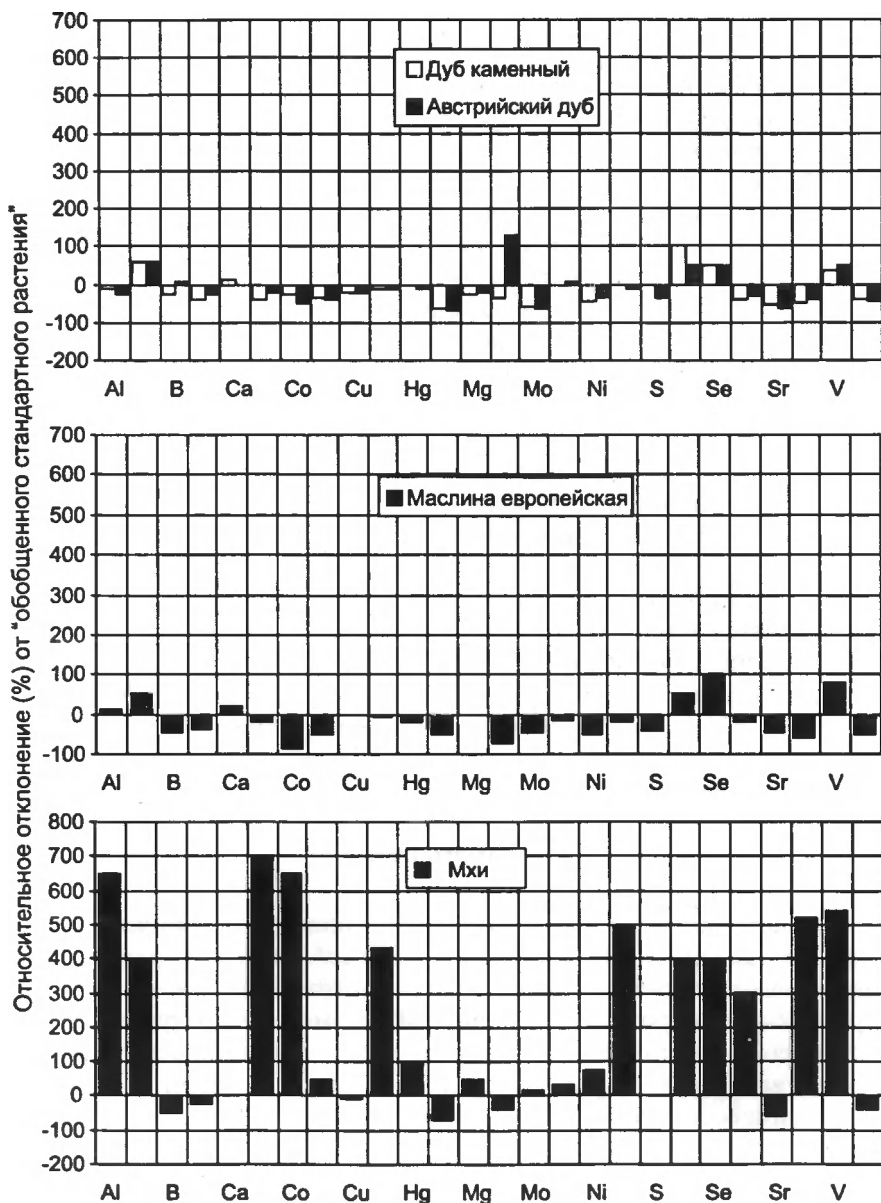


Рис. 1.6. Химический состав листьев дубов, оливок и мхов из относительно незагрязненных районов Тосканы (центральная Италия)

В последующих главах рассмотрены наиболее важные аспекты химии почв и растений, а также химический состав растений. Особое внимание уделено тем видам растений (аккумулятивным или геохимическим индикаторам), которые аккумулируют в тканях следовые элементы в концентрациях, отражающих таковые в окружающей среде. Кроме того, обсуждается возможность использования таких растений для обнаружения и смены направления нежелательных антропогенных трансформаций, которые произошли и продолжают происходить в биосфере.

Литература

1. Schlesinger WH. Biogeochemistry: an Analysis of Global Change. San Diego: Academic Press, 1991.
2. Blatt H, Jones RL. Proportion of exposed igneous, metamorphic and sedimentary rocks. Geol Soc Am Bull 1975; 86:1085-1088.
3. Banin A, Navrot J. Origin of life: clues from relations between chemical composition of living organisms and natural environments. Science 1975; 189:550-551.
4. Walker JCG, Klein C, Schidlowski M et al. Environmental evaluation of the archaean-early proterozoic Earth. In: Schopt JW, ed. Earth's Earliest Biosphere. Princeton: Princeton University Press, 1983:260-290.
5. Schaefer M. The soil fauna of a beach forest on limestone: trophic structure and energy budget. Oecologia 1990; 82:128-136.
6. Neuberger JS. Residential radon exposure and lung cancer: an overview of ongoing studies. Health Phys 1992; 63:503-509.
7. Nieboer E, Richardson HS. The replacement of the non descriptive term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environ Pollut 1980; 1:3-26.
8. Mason B. Principles of Geochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1966.
9. Markert B. Instrumental analysis of plants. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:65-103.
10. Shaw G, Bell JNB. Plants and radionuclides. In: Farago ME, ed. Plants and the Chemical Elements. Weinheim: VCH, 1994:179-220.
11. Horovitz CT. Is the major part of the periodic system really unessentially for life? J Trace Elem Elect Health Dis 1988; 2:135-144.
12. Schwarz K. Essentiality versus toxicity of metals, In: Brown SS, ed. Chemical Chemistry and Chemical Toxicology of Metals. Amsterdam: Elsevier, 1977:3-22.
13. Markert B. Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. Vegetatio 1992; 103:1-30.
14. Adriano DC. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York: Springer-Verlag, 1986.
15. Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton: CRC Press, 1985.
16. Farago ME. Metal ions and plant nutrition. In: Farago ME, ed. Plants and the Chemical Elements. Weinheim: VCH, 1994:31-66.

17. Price NM, Morel FMM. Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature* 1990; 344:658-660.

18. Underwood E J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. New York: Academic Press, 1977.

19. Bowen HJM. Environmental Chemistry of Elements. London: Academic Press, 1979.

20. Sansoni B, Iyengar V. Sampling and sample preparation methods for the analysis of trace elements in biological materials. *Forschungszentrum Julich Jul Spez* 1978; 13:1-72.

21. Bergmann W, Cumakon A. Diagnosis of Nutrient Requirement by Plants. Jena: G Fischer Verlag, 1977.

22. Dässler HG, Börtitz S. Air Pollution and its Influence on Vegetation. Dordrecht: DRW Junk Publ., 1988.

23. Podlesak W, Krause O. Use of micronutrients in the German Democratic Republic on the basis of computerized programmes. In: UNITED NATIONS (ECE-FAO) The Utilization of Secondary and Trace Elements in Agriculture. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1987:218-238.

24. Fergusson JE. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press, 1990.

25. Vangrosveld J, Clijster H. Toxic effects of metals. In: Farago ME, ed. Plants and the Chemical Elements. Weinheim: VCH, 1994:149-177.

26. Melancon MJ, Alscher R, Benson W et al. Metabolic products as biomarkers. In: Huggett RJ, Kimerle RA, Mehrle PM Jr et al., eds. Biomarkers: Biochemical, Physiological, and Histological Markers of Anthropogenic Stress. Boca Raton: Lewis Publ., 1992:87-123.

27. Zajic JE. Microbial Biogeochemistry. New York: Academic Press, 1969.

28. Thalius J. *Sylvia hercynia*, sive catalogus plantarum sponte nascentium in montibus. Frankfurt, 1588 (quoted by Ernst).²⁹

29. Ernst WHO. Geobotanical and biogeochemical prospecting for heavy metal deposits in Europe and Africa. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim, VCH, 1995:107-126.

30. Antonovics J, Bradshaw AD, Turner RG. Heavy metal tolerance in plants. *Adv Ecol Res* 1971; 7:1-85.

31. Peterson PJ. Adaptation to toxic metals. In: Robb DA, Pierpoint WS, eds. Metals and Micronutrients: Uptake and Utilization by Plants. London: Academic Press, 1983:51-69.

32. Macnair MR, Baker AJM. Metal tolerant plants: an evolutionary perspective. In: Farago ME, ed. Plants and the Chemical Elements. Weinheim: VCH, 1994:67-85.

33. Brook RR, Wither ED, Zepernick B. Cobalt and nickel in *Rinorea* species. *Plant Soil* 1977; 47:702-712.

34. Wilkins DA. A technique for the measurement of lead tolerance in plants. *Nature* 1957; 180:37-38.

35. Baker AJM, Walker PL. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Shaw AJ, ed. Mercury Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects. Boca Raton: CRC Press, 1990:156-177.

36. Ernst WHO, Schat H, Verkleij JAC. Metal tolerance in plants. *Acta Bot Neerl* 1992; 41:229-248.

37. Fitter AH, Hay RKM. Environmental Physiology of Plants. London: Academic Press, 1987.

38. Epstein E. Mineral metabolism of halophytes. In: Ecological Aspects of the Mineral Nutrition of Plants. Brit Ecol Soc Symp, 1969; 9:345-355.
39. Olsen C. Selective ion absorption in various plant species and its ecological significance. CR Trav Lab Carlsberg 1971; 38:399-422.
40. Wainwright S.J., Woolhouse H.W. Physiological mechanisms of heavy metal tolerance in plants. Brit Ecol Soc Symp 1975; 15:231-258.
41. Harmens H. Physiology of zinc tolerance in *Silene vulgaris*. PhD Thesis Vrije Univ Amsterdam; 1993:1-95.
42. Tomsett A.B., Thurman D.A. Molecular biology of metal tolerance of plants. Plant Cell Environ 1988; 11:383-394.
43. Steffens J.C. The heavy metal-binding peptides of plants. Ann Rev Plant Physiol Plant Mol Biol 1990; 41:553-575.
44. Rauser W.E. Phytochelatins. Ann Rev Biochem 1990; 59:61-86.
45. Chessin M., Ziff A.E. Alarm systems in higher plants. Bot Rev 1990; 56:193-235.
46. Ernst W. Schwermetallvegetation der Erde. Stuttgart: G Fisher Verlag, 1994.
47. Brooks R.R. Biological Methods for Prospecting for Minerals. New York: John Wiley & Sons, 1983.
48. Kovalevsky A.L. Biogeochemical Exploration for Mineral Deposits. Utrecht: VNU Science Press, 1987.
49. Gabriel I.E., Patten D.T. Establishing a standard Sonoran Reference Plant and its application in monitoring industrial and urban pollution throughout the Sonoran Desert. Water Air Soil Pollut 1995; 36:27-43.
50. International Commission of Radiological Protection ed. Report of the Task Group on Reference Man. Oxford: Pergamon Press, 1975.
51. Markert B. Establishing of "Reference Plant" for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting. Water Air Soil Pollut 1992; 64:533-538.
52. Bargagli R. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. Sci Total Environ 1995; 176:121-128.
53. Bargagli R., Brown D.H., Nelli L. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. Environ Pollut 1995; 89:169-175.
54. Steinnes E, Rambæk JP, Hanssen JE. Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor. Chemosphere 1992; 25:735-752.
55. Brown DH. Uptake of mineral elements and their use in pollution monitoring. In: Dyer AF, Duckett JG, eds. The Experimental Biology of Bryophytes. Academic Press: London, 1984:229-255.
56. Tyler G. Bryophytes and heavy-metals: a literature review. Bot J Linn Soc 1990; 104:231-253.

ГЕОХИМИЯ ПОЧВ И АНТРОПОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДОСТУПНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Введение

В предыдущей главе было показано, как с помощью фотосинтеза в растениях углерод в виде атмосферной углекислоты переводится в ткани растений, где он участвует в образовании молекул органических веществ, а также как вода поглощается из почвы и переходит в атмосферу в процессе транспирации (см. рис. 1.1). Таким образом, помимо обеспечения живых организмов энергией, фотосинтез является частью круговорота воды и элементов. Конечно, лишь небольшое количество солнечной энергии усваивается растениями. Большая же часть этой энергии нагревает воздух и поверхность Земли, испаряя воду и обуславливая таким образом процессы глобальной циркуляции в атмосфере. Эти процессы, вместе с другими, происходящими под действием других форм энергии (например, механической или геотермальной), создают условия для циркуляции элементов в атмосфере, гидросфере, литосфере и биосфере, а также между ними.

Каждая из этих геохимических сфер заключает в себе некие «пулы» элементов, каждый из которых состоит из двух частей: одна (активная) участвует в обменах и может взаимодействовать с биотой, другая – резервная (неактивная). Резервы большинства элементов, о которых мы говорим, находятся в литосфере, которая составляет около 94% массы поверхности Земли (от верхней части тропосферы до дна Мирового океана и на 17 км в глубь коры). Почти вся остальная часть (несколько более 5% массы земной поверхности) приходится на долю гидросферы, и совсем невелика масса газов атмосферы (около 0,02%) и всех компонентов биоты ($3,1 \times 10^{-5}\%$). Несмотря на относительно небольшую массу, атмосфера играет существенную роль в глобальном круговороте элементов; именно она является основным источником углерода, азота и серы для роста растений. В свою очередь, с тех пор как в процессе фотосинтеза началось высвобождение его побочного продукта – свободного кислорода, биота также существенно изменила геохимию Земли. Например, появление наземных

растений и почвенных микроорганизмов в результате образования органических кислот и появления угольной кислоты в почвенных растворах оказало заметное влияние на скорости выветривания горных пород и процессы почвообразования.

В естественных условиях потоки элементов между их обменными и резервными пулами, то есть между геохимическими сферами, находятся в устойчивом состоянии. Время пребывания элемента внутри одной сферы можно оценить экспериментально с помощью стабильных изотопов или радиоактивных меток, либо определяя его массу внутри пула по скорости освобождения или поглощения. В целом, время пребывания следовых элементов в атмосфере колеблется от дней до недель, в биосфере – от дней до лет, тогда как время их пребывания в почвах достигает сотен лет, а в океанах – тысячелетий.

В последнее время человек тоже стал оказывать влияние на биогеохимические циклы элементов, причем настолько значительное, что стало необходимым выделять «антропосферу» (ту часть биосферы, которая подвержена существенному влиянию деятельности человека) [2]. Использование минерального сырья и сжигание веществ для получения энергии резко усилили выход элементов из неактивного пула в литосфере, переводя их в такое состояние, когда они легко участвуют в процессах обмена между абиотическими и биотическими компонентами экосистем.

Влияние человека на биосферу началось еще в доисторическое время, однако наиболее существенные изменения биогеохимического круговорота элементов стали проявляться во второй половине XX века. Выброс во внешнюю среду больших количеств многих веществ все в большей степени обуславливает сдвиги некогда достаточно устойчивого равновесия между земными процессами и биологической эволюцией. Достаточно трудно обсуждать все возможные последствия такого влияния человеческой деятельности на экосистемы нашей планеты, но и оставить эти процессы без внимания нельзя.

Как говорилось в предыдущей главе, те элементы, которые наименее распространены в природе и фактически неподвижны из-за низкой растворимости их соединений (узкий активный пул), являются наиболее токсичными для живых организмов. Поскольку горнодобывающая промышленность и металлургия извлекают именно эти элементы, деятельность человека оказывает самое значительное и все усиливающееся воздействие на естественный круговорот этих элементов и их взаимодействие с живыми организмами (рис. 2.1). По мнению М. Бовена [3], если скорость добычи элемента превышает значения его природных потоков в 10 или более раз, такой элемент следует рассматривать как потенциальный загрязнитель. Более того,

когда известные в настоящее время рудные тела будут выработаны, могут последовать попытки эксплуатации более глубоких залежей, что приведет к еще большему загрязнению среды при том же выходе продукции.

Недавние расчеты показали [4], что антропогенные выбросы в атмосферу свинца, кадмия и цинка превышают величины их естественного поступления из природных источников в 18, 5 и 3 раза соответственно; для мышьяка, ртути, никеля, сурьмы и ванадия такое превышение составляет 100–200%. Таким образом, деятельность людей превратилась в главный фактор глобальной циркуляции некоторых металлов и металлоидов; все больше фактов доказывают, что мы очень значительно увеличили «груз» металлов как в наземной, так и в водной биоте, особенно в Северном полушарии. Независимо от того, в результате какого процесса (горного или металлургического производства, сжигания угля или другого органического топлива) происходит высвобождение элементов, весьма вероятно, что через какое-то время они осаждаются на поверхности листьев растений, а затем поступают в почву. Там они частично вновь поглощаются растениями уже через корни, тогда как другая часть через почвенные воды поступает в водные экосистемы.

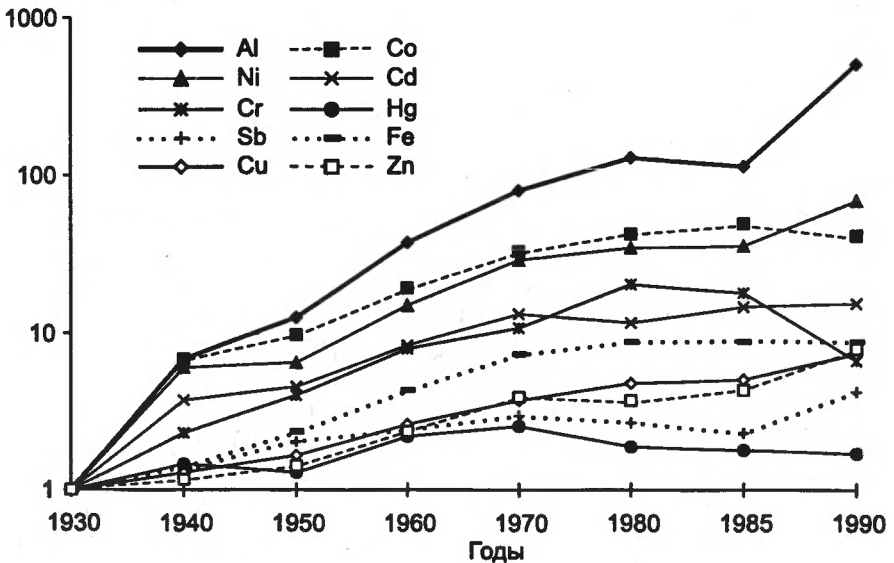


Рис. 2.1. Увеличение мирового производства металлов с 1930 по 1999 годы (n раз)

Количество следовых элементов по сравнению с другими почвенными составляющими ничтожно; однако, как показано в предыдущей главе, они играют особую роль в плодородии почв и существенно влияют на состав растительных сообществ. Прежде в большей части публикаций, посвященных значению следовых элементов в почвах, основное внимание исследователи уделяли проблемам питания растений в связи с особенностями геохимии почв, биологической активности и поглощения элементов растениями (см. [2, 5–9]); учитывали также источники элементов, их распределение по почвенному профилю и между различными составляющими почв. В настоящее время, когда в результате хозяйственной деятельности человека высвобождается огромное количество таких веществ, множество исследований приходится посвящать именно проблемам биогеохимии следовых элементов в природе.

В этой главе будут рассмотрены особенности круговорота следовых элементов в почве и поглощения их растениями, а затем обсуждено влияние деятельности людей на природные процессы распределения и доступность элементов в почвах. Хотя вопросы загрязнения атмосферы будут обсуждаться в следующей главе, мы и здесь коротко отметим косвенное влияние воздушных загрязнителей на почву и увеличение поглощения их обитателями почв как следствие значительного выпадения их из воздуха на открытые почвенные поверхности.

Формирование и состав почв

Почва представляет собой очень сложную и неоднородную смесь минералов, живого и мертвого органического вещества, воды и воздуха. Эти компоненты определяют специфические физико-химические и биологические свойства каждой почвы, делая ее важнейшим геохимическим «стоком» и природной буферной системой, контролирующей перенос элементов и веществ в биоту, а также гидросферу и атмосферу (рис. 2.2).

Формирование и состав почв очень сильно зависят от природы материнских пород и процессов выветривания. Там, где горные породы выходят на поверхность, ветровая эрозия, разрушение пород при замерзании воды или при росте эндолитной флоры и корней растений (механическое выветривание) способствуют химическому выветриванию материнских пород (например, при воздействии кислых или окисляющих веществ). Как правило, химическое выветривание происходит при участии воды, и в ходе процессов растворения, гидролиза,

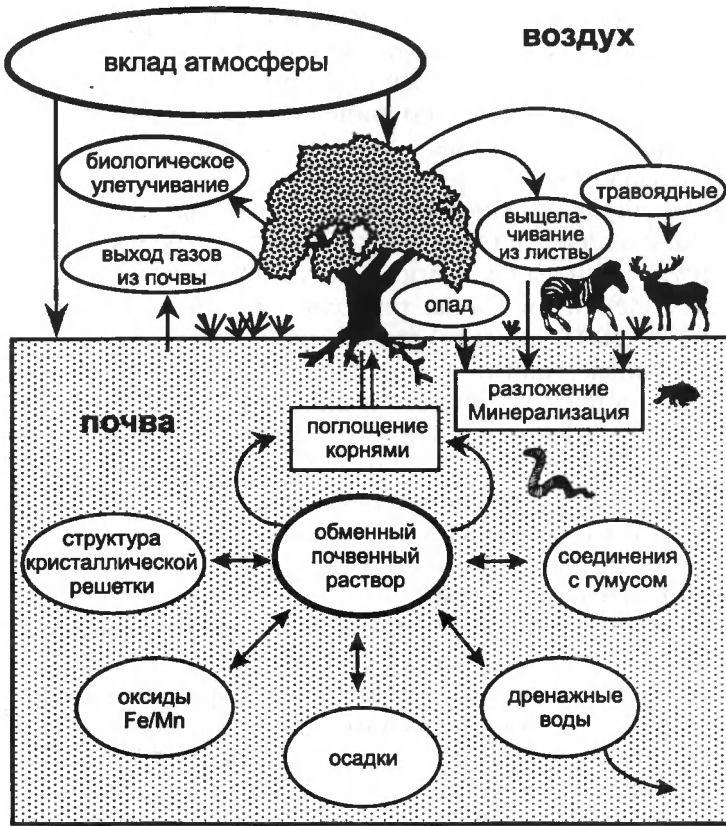


Рис. 2.2. Схема биогеохимического круговорота следовых элементов в наземных экосистемах

окисления, восстановления или карбонизации из минералов высвобождаются ионы растворимых веществ. Скорость этих процессов зависит от типа породы (метаморфические, осадочные или вулканические), а также от содержания неустойчивых минеральных фракций. Так, почвы, образующиеся на гранитах, бедны основаниями, тогда как те, что развиты на известняках исходно богаты основаниями, и дождевая вода с растворенным в ней углекислым газом вымывает из них ионы кальция. Климат также влияет на процессы механического и химического выветривания: они происходят значительно быстрее в районах, где температуры и влажность выше. Другими факторами влияния являются топографические условия и время. Прочные или остаточные материалы остаются на исходных подстилающих породах в течение долгого времени и обычно подвержены интенсивному

выветриванию, тогда как другие, менее устойчивые могут быть снесены или смыты потоками воды, льдом, ветром или просто силой тяжести.

В каждой среде выветривания крупнодисперсные частицы (гравий, песок) происходят из материнской породы и включают первичные минералы, которые мало вовлечены в процессы сорбции, даже если они могут быть источником макро- или микроэлементов [10]. Наиболее широко распространенные первичные минералы в почвах – это кварц и полевоый шпат, а также мусковит (белая слюда), биотит и ряд других минералов, которые могут быть важными источниками следовых элементов. Самая тонкодисперсная гранулометрическая фракция почвы (глинистая) относительно богаче вторичными минералами, происходящими из осадочных пород или сформировавшимися *in situ* в процессе выветривания. Вторичные минералы – это карбонаты, сульфиды, сульфаты, слоистые силикаты или филлосиликаты, кристаллические оксиды и гидроксиды, а также минеральные компоненты, не имеющие кристаллической структуры. Они по-разному влияют на физико-химические свойства глинистых минералов, а также на превращения и перемещение следовых элементов в пределах почвенной системы.

В процессе формирования почвы (педогенеза) влияние материнских пород постепенно уменьшается, оно становится все более опосредованным вследствие деградации и новообразования минералов, а также взаимодействия минералов с органическими веществами, возникающими в результате жизнедеятельности биоты. На деле, педогенез и эволюция сообществ почвенной биоты – это очень тесно связанные процессы: на любой стадии биота соответствует почвенным условиям и в свою очередь влияет на протекание педогенеза. Например, опад разных видов растений очень сильно отличается по составу макро- и микроэлементов и значениям рН. Далее, поглощение элементов корнями растений может привести к истощению их запасов в почве; в то же время многие симбиотические бактерии способны усваивать азот в виде NH_4 или NO_3 . Кроме того, корни растений извлекают из более глубоких слоев почвы элементы, которые впоследствии могут откладываться на поверхности в составе подстилки.

Органическое вещество почвы – это очень сложная по составу совокупность живых организмов, отмерших остатков растений и животных, компонентов гумуса. Исследование его включает, как правило, разделение путем обработки едким натром на соединения с низким молекулярным весом (фульвокислоты) и гумусовые кислоты с большим молекулярным весом. Есть также гуматы – органические вещества, которые прочно связаны с тончайшими частицами почвы и которые не удастся удалить с помощью щелочей или других разде-

ляющих агентов. Формирование гумусовых материалов не контролируется ферментативными процессами, а происходит в результате конденсации продуктов деградации растений и микроорганизмов. Поэтому, в зависимости от климата, биомассы и состава материнских пород, несколько подгрупп компонентов почвенной органики могут в итоге сформировать разные почвы. Однако, несмотря на множество проведенных исследований по фракционированию, значительную часть азота, фосфора и серы в составе компонентов почвенной органики идентифицировать не удается [11]. Далее, хотя гуминовые вещества и гумусовые кислоты заключают в себе основное количество почвенного углерода, круговорот этого элемента в пределах педосферы происходит очень медленно. Следовательно, роль этих компонентов почвы в природной циркуляции углерода весьма незначительна, а главным источником углерода для растений служит углекислый газ атмосферы.

Органическое вещество с водой проникает вниз по почвенному профилю, при этом вода образует почвенные растворы, необходимые для питания растений. Однако, с биологической точки зрения, только одна фракция почвенной воды важна в качестве среды для биоты. Излишняя вода (гравитационная) занимает свободные полости в почве, ухудшает условия аэрации и не слишком полезна для растений. Фракция, поглощенная в виде пара (гигроскопическая вода), прочно связана с частицами почвы и тоже недоступна для растений. Таким образом, для поддержания жизни важна только та вода, которая находится в почвенных порах капиллярного размера (капиллярная вода) при значениях натяжения ниже, чем постоянные коэффициенты проницаемости.

Движение воды определяет и содержание в почве воздуха, создавая условия для аэрации. Количество и состав газов в почве также зависят и от скоростей обмена воздуха между атмосферой и почвой, и от соотношения процессов их поглощения и выделения в почве. Воздух почвы, как правило, содержит в 5–50 раз больше углекислого газа по сравнению с атмосферой, тогда как кислорода в нем, наоборот, меньше. В условиях плохой аэрации, в составе почвенного воздуха могут присутствовать многие другие газы (H_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_4 , NO и N_2O), существенно влияя на его физические характеристики.

Передвижение воздуха и воды в почве зависит в первую очередь от ее структуры, в частности, от степени агрегации органических и неорганических частиц. Оксиды алюминия и железа, образующиеся при выветривании, выступают в роли цементирующих агентов, прочно склеивая органические молекулы и минеральные частицы. Вместе с другими компонентами почв, под влиянием климатических

условий, топографии и времени, эти органоминеральные комплексы определяют формирование специфической последовательности почвенных горизонтов (почвенный профиль). В сущности, любой профиль формируется в результате преобразования почвенных составляющих и их перемещения по горизонтали и вертикали, то есть, перераспределения разложившегося органического вещества и переслаивания с выветренными минералами на поверхности неразрушенной материнской породы. Учитывая все перечисленные факторы, можно ожидать, что должны существовать некоторые региональные типы основных групп почв. Действительно, характеристики горизонтов – это база для классификации типов почв как в природных экосистемах, так и в условиях агроценозов [12]. К сожалению, методы идентификации и классификации почв различаются в соответствии с разными перспективами и у разных групп исследователей, так что существует много разных (национальных) систем классификации почв. Однако ни одну из этих схем мы здесь обсуждать не будем. Вместо этого, состав элементов почв будет использован как инструмент для того, чтобы различать поглощение следовых элементов корнями растений и простое осаждение их из атмосферы.

Геохимия следовых элементов

Для определения значения педосферы для биогеохимии следовых элементов взаимодействие разных компонентов почв, по-видимому, важнее, чем химические характеристики каждого из компонентов [11]. Элементы участвуют в самых разных реакциях, не только соответственно их электрохимическим свойствам, но и в зависимости от природы материнских пород почвы, состава ее органических компонентов, биомассы и климатических условий. Так, в умеренных широтах катионы, например, K^+ или Ca^{2+} , находящиеся в составе почвенного раствора, притягиваются отрицательно заряженными частицами, в частности, глинами, оксидами металлов и органическими веществами (это основные компоненты, создающие емкость катионного обмена почв). Напротив, в тропических почвах преобладают оксиды и гидроксиды алюминия и железа, в условиях кислой среды заряженные положительно (емкость поглощения анионов).

В процессе педогенеза элементы могут выщелачиваться, адсорбироваться органическими или неорганическими компонентами, выпадать в осадок, переходить в состав минералов или биоты, в зависимости от того, какие виды ионов присутствуют в почвенном растворе. Растворимость соединений элементов зависит в первую очередь от

величины рН и от соотношения противостоящих сил: величин энергии решетки твердого вещества и энергии гидратации растворенных ионов. Макро- и микроэлементы, имеющие низкие заряды и крупные размеры ионов (калий, кальций, магний, натрий, рубидий, железо, стронций, барий, свинец, медь, цинк, марганец, кобальт, никель) растворяются несколько лучше других; последние в основном образуют гидролизаты или комплексные ионы. Механизмов связывания элементов много, они зависят от состава почвы, значений рН и окислительно-восстановительных характеристик. Так, разные химические формы образуются в зависимости от того, будут ли элементы связаны (энергия связывания различна) с различными компонентами почвы, реагирующими поверхностями частиц, либо с внешними или внутренними частями живых организмов.

Кинетика химического равновесия между почвенными элементами в твердой фазе и в растворенном состоянии сложна и недостаточно ясна. Хотя было проведено много работ по изучению концентрации и перемещений следовых элементов по почвенным профилям, надежных сведений об их содержаниях, мобильности и циклах до сих пор нет [2, 13]. В итоге, данные в основном либо теоретические, либо получены в результате экспериментов – лизиметрических или с изотопными метками, выполненных на определенных типах почв. Поэтому использование этой информации по отношению к другим типам почв требует неких поправок. В последнее время были разработаны компьютерные программы, позволяющие моделировать распределение элементов и пути их переноса по почвенному профилю, а также предсказывать, появление каких соединений элементов в почвенном растворе при различных условиях наиболее вероятно [5, 14-16]. Такие расчеты часто опираются на предположение, что существует химическое равновесие между почвенным раствором и другими компонентами почвы. Однако десорбция или включение элементов в состав комплексов, так же, как и перемещение их дренажными водами или корнями растений, могут различаться очень сильно (особенно если изменяется степень увлажненности), и никакое равновесие здесь, похоже, места не имеет.

В целом, эксперименты по моделированию, проведенные при контролируемых окислительно-восстановительных условиях и рН, показали, что концентрации металлов в почвенных растворах выше при низких значениях рН и окислительно-восстановительного потенциала [16]. При значениях рН выше 7 в почвенных растворах преобладают карбонаты и бикарбонаты; тогда большая часть следовых элементов оказывается недоступной для растений. Такие почвы иногда удерживают эти элементы настолько прочно, что наиболее чувствительные

растения начинают испытывать их дефицит. Только мышьяк, молибден, селен и некоторые соединения хрома более подвижны в щелочной среде или содержащих известь почвенных растворах. По мере нарастания кислотности раствора, все большее количество таких элементов как цинк, кадмий, ртуть и никель переходит в растворенное состояние; при значениях рН около 4 глинистые минералы разрушаются, и в почвенных растворах преобладают соединения алюминия, микробиологическая активность ингибируется, а фосфаты связываются с гидроксидами алюминия и ионами железа, становясь недоступными для растений [17].

Вопросы питания растений на кислых почвах изучались еще во времена Золотого Века в Греции, а в Римской империи Плиний писал о том, что бельгийские фермеры при обработке почвы применяют мел [18]. В течение последних десятилетий многие наземные экосистемы, особенно в Северном полушарии, подвергались существенным антропогенным мокрым и сухим выпадениям сульфатов и нитратов. Почвы на мягких известняках или других легко разрушаемых материнских породах, имеющие значения рН, близкие к нейтральным, в таких случаях страдают не слишком сильно, тогда как слабо забуференные почвы реагируют с такими веществами, и при этом ускоряется выщелачивание основных катионов.

В начале 80-х годов всеобщее внимание оказалось привлечено к кислотным осадкам, которые рассматривали как возможную причину широкого распространения в Европе и на востоке США явления деградации лесов (*waldersterben*) [19, 20]. Это предположение стимулировало развертывание нескольких исследовательских программ, однако доказательства связи «здоровья» лесных экосистем с процессами закисления почв оказались неубедительными. В целом было обнаружено, что кумулятивные эффекты природных процессов, протекающих в системе почва-растения, так же как и лесохозяйственные мероприятия, могут создавать в природной среде картины, вполне аналогичные тому, что принимали за результат воздействия кислотных дождей. Поэтому настоящие исследования деградации лесов касаются не только прямых и косвенных влияний выпадения кислотных осадков, но и роли таких факторов, как природные стрессы, действие фотохимических оксидантов, вирусов и паразитов, недостаток марганца или других элементов, увеличение количества вносимых удобрений (особенно азотных). Мы также имеем лучшее представление о количестве и подвижности макронутриентов в лесных почвах, включая соотношения H^+ , поступающего извне и вырабатываемого в ходе природных процессов [21-23], хотя цитируемые публикации не могут полностью прояснить очень сложную картину при-

чинно-следственных связей между разными процессами, приводящими в итоге к деградации лесов.

Результаты глубокого многостороннего комплексного изучения лесов (Integrated forest study, IFS) [24] показывают, что атмосферные выпадения увеличивают скорость выщелачивания основных почвенных катионов, а в кислых почвах – особенно катиона Al^{3+} (от 20 до 60%). Таким образом, при больших скоростях выщелачивания и с понижением содержания выветриваемых минералов, в будущем могут возникнуть серьезные проблемы питания растений. Тем не менее, при выполнении проекта IFS удалось показать, что количество питательных для растений, веществ выпадающих из атмосферы, примерно на порядок выше, по сравнению с предыдущими оценками, основанными на данных, полученных из валовых коллекторов. Поэтому некоторые прежние расчеты истощения питательных ресурсов почвы для лесных экосистем после воздействия кислотных осадков и /или для агроэкосистем (вследствие перевыпаса) в значительной степени требуют пересмотра [25]. Однако, несмотря на это, увеличение мобилизации ионов Al^{3+} может наносить серьезный вред корням растений, обладающих повышенной чувствительностью к алюминию (например, красная ель), а также отрицательно влиять на поглощение основных катионов.

Там, где значения рН почвы ниже 4–5, растворимые формы алюминия могут присутствовать в количествах, токсичных для целого ряда видов растений (рис. 2.3). Более того, ион Al^{3+} может вызывать осаждение ионов (например, $H_2PO_4^-$) на поверхности корней, а также ингибировать поглощение и транспорт иона Ca^{2+} . Однако растения, адаптированные к обитанию на кислых почвах, защищаются от этого путем связывания или осаждения алюминия на клеточных стенках покровов корней либо формируя комплексные соединения алюминия.

Кислотность (рН) почвы также определяет растворимость ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} и многих других катионов, которые переходят в раствор на сильно кислых почвах (см. рис. 2.3), но практически неподвижны в почвах на известковых породах [26]. Например, в минеральных отложениях с низкими значениями рН сульфид меди вступает в реакцию с сульфатом железа, при этом образуются растворимые ионы меди и сульфат-ионы [27]. Таким образом, при оценке вреда от кислотных выпадений, особенно на почвах, содержащих металлы (например, минеральные залежи или отвалы горнорудных и металлургических производств), нужно особо учитывать потери металлов с дренажными водами и последующее их влияние на водные экосистемы (см. главу 12). В этой связи следует отметить, что по сравнению с лесными почвами значения рН в озерах в норме значительно выше, а

концентрация растворенных веществ в них намного ниже, поэтому озерные экосистемы значительно более чувствительны к колебаниям рН и поступлению элементов извне.

Обычно флуктуации поступлений и оттока элементов из почвенных растворов нивелируются благодаря большому пулу химических веществ, а также с помощью реакций на границе между твердой и жидкой фазами. Действительно, концентрации металлов в твердых компонентах почвы часто выше, чем в почвенном растворе, поскольку катионы притягиваются отрицательными зарядами глин, оксидов металлов и органических веществ (компонентов, формирующих емкость катионного обмена). Металлы в почвенных растворах могут также образовывать комплексные соединения с функциональными группами на покрытых органикой частицах или на поверхности органических компонентов. Таким образом, хотя количество и тип глины, а также оксидов железа, марганца и алюминия имеют большое значение для адсорбции катионов, органические материалы тоже играют в этом важную роль. Высказаны предположения [13] о том, что в условиях высокой кислотности органические вещества почвы имеют значительно большую емкость связывания некоторых металлов, чем минеральные фракции, и что некоторые органоминеральные соединения свинца и меди стабильны даже при значениях рН, близких к 3. Такие органические комплексы имеют большое значение для аккумуляции металлов в почвенном гумусе, а также для снижения воз-

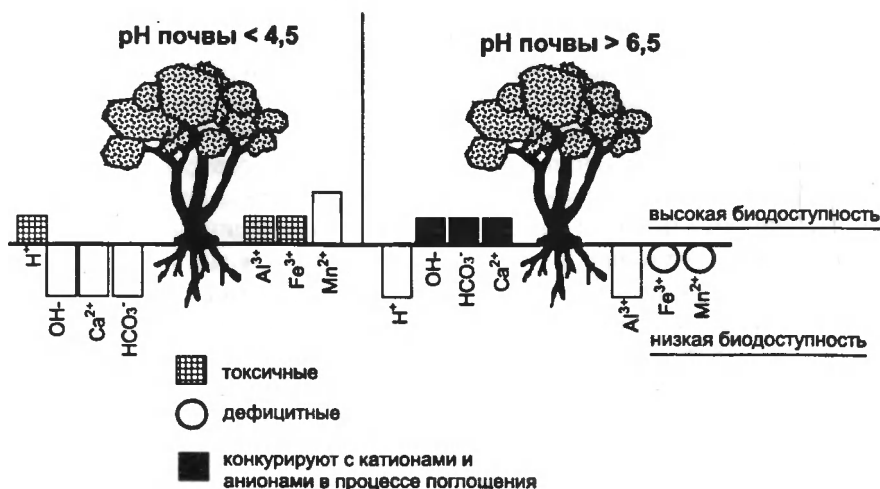


Рис. 2.3. Влияние рН почвы на поглощение элементов растениями

можной токсичности металлов в тех районах, которые подвергались выпадению кислых осадков и/или загрязнению металлами [28].

В наземных экосистемах растения извлекают влагу и элементы из большого объема почвы, возвращая их на поверхность почвы в виде опавших листьев. Поэтому в большинстве бореальных и умеренных экосистем гумус – это наиболее важное местонахождение металлов, и многие исследования показали эффективность его использования для количественного мониторинга выпадений следовых элементов в наземных экосистемах [29]. Например, анализы проб гумуса из подзолистых почв в сосновом лесу было предложено использовать как возможный инструмент для мониторинга атмосферных выпадений по всей Европе. В прошлом такая роль гумуса часто отвергалась, возможно, как считает Р. Уиттинг [30], по причине того, что изучение этого вещества оказывается как бы между биологией и почвоведением.

Существует несколько источников следовых элементов в природных и антропогенных наземных сообществах, и понимание того, каковы запасы этих элементов и как происходят их перемещения, имеет большое значение как для мониторинга внешней среды, так и для агрономических наук. В устоявшейся лесной экосистеме основное поступление элементов идет из воздуха, а основной их отток – через эрозию или выщелачивание почвы. В целом, скорости поступления и оттока уравновешены, или происходит незначительное накопление некоторых элементов. Кроме того, атмосферные выпадения из ближних или дальних антропогенных либо природных источников (например, выбросы вулканов, аэрозоли соленой морской воды, пылевые бури) часто являются важным для леса путем поступления элементов. Такие элементы, как мышьяк, бром, кадмий, хлор, хром, медь, ртуть, йод, марганец, молибден, никель, скандий, селен, сурьма и цинк, особенно часто переносятся в атмосфере на дальние расстояния [4]; проводились оценки их накопления на поверхности почв в разных экосистемах [2, 31, 32]. Напротив, вымывание ряда элементов (железа, марганца, натрия) из кислых лесных почв может количественно превышать их поступление из атмосферы.

В агроэкосистемах, в дополнение к поступлению элементов из атмосферы и в результате разрушения материнских пород, велика в этом плане также роль удобрений, материалов для известкования почв, твердых отходов и пестицидов; основные пути выноса здесь – сбор урожая растений, и как следствие этого усиление процессов эрозии почв. Для поддержания высокой продуктивности агроэкосистемы обычно требуются большие количества поступающих элементов, так как уборка урожая и эрозия часто существенно нарушают равновесное состояние между притоком и оттоком элементов.

Почвенные организмы

Все «здоровые» почвы содержат большое количество бактерий, грибов, простейших и мелких беспозвоночных. В целом, свыше 80% биомассы гетеротрофных организмов в почве – это бактерии (от 10^6 до 10^9 клеток на грамм почвы). Грибы – другой живой компонент почвы, разрушающий прочные органические остатки (например, содержащие лигнин); кроме того, грибы участвуют в образовании симбиотических микоризных комплексов. Биомассу почвенных бактерий и грибов непросто измерить, к тому же она сильно изменяется по сезонам, особенно в умеренных широтах, где величины биомассы к осени, вероятно, превышают весенние показатели в два–три раза. Почвенные простейшие (жгутиконосцы, амёбы и цилиаты) питаются избирательно почвенными бактериями и потому могут изменять видовой состав микробиоценозов. Среди многоклеточных беспозвоночных наиболее многочисленны нематоды (порядка 10^9 особей на m^2), которые, подобно простейшим, обитают в почвенной воде. Другие беспозвоночные (дождевые черви, энхитреиды, клещи, ногохвостки, изоподы, многоножки, моллюски) влияют на частицы почвы, пропуская их через свой кишечник, или в процессе рытья.

Участию почвенной фауны в потоке энергии и циркуляции элементов в наземных экосистемах, а также в процессах разложения органического вещества, минерализации питательных веществ, синтезе компонентов гумуса было посвящено немало работ [33-36]. С экологической точки зрения беспозвоночные усиливают аэрацию почвы и разрушают растительный опад, подготавливая органические остатки для последующей деятельности микроорганизмов. Кроме того, поедая бактерии и мицелии грибов, беспозвоночные участвуют в распространении их спор; они выделяют углекислый газ и удобряют почву своими азотсодержащими экскрементами. Эксперименты по изучению микроорганизмов с применением лизиметров обычно показывают, что скорость минерализации зависит от биомассы организмов, на которую, в свою очередь, влияют качество и доступность растительного детрита, физико-химические характеристики почвы и климат. Кроме разложения остатков растений и животных, почвенные микроорганизмы оказывают влияние на потоки и круговорот следовых элементов, которые при участии бактерий могут переходить в подвижную форму, образовывать комплексные соединения и/или накапливаться в почвах.

Биогеохимической циркуляции следовых элементов в наземных экосистемах уделялось значительно меньше внимания, чем круговоротам углерода, азота или других макроэлементов. Однако факты

показывают, что рост бактерий лучше происходит на почвах с низким содержанием металлов и подавляется там, где среда загрязнена такими элементами как серебро, ртуть, кадмий, медь и свинец. Нитрифицирующие и азотфиксирующие бактерии особенно чувствительны к токсическому влиянию металлов [37, 38]. Эксперименты в наземных микроекосмах показывают, что скорость вымывания из почвы NO_3 (или кальция) является более надежным показателем влияния металлов-загрязнителей на круговорот питательных веществ, чем колебания биомассы микроорганизмов [39]. Как полагают Н. Ван Страален и К. Ван Джестел [40], нитрификация является одним из наиболее чувствительных показателей функционального состояния почвы, поскольку в ней участвуют только бактерии нескольких родов, тогда как колебания количества CO_2 зависят от дыхания всех гетеротрофных организмов.

Повышенная концентрация металлов в почве или подстилке может избирательно действовать на распределение биомассы сообществ микроорганизмов и их видовой состав. Хотя чувствительность разных групп отличается весьма значительно, оценки показывают, что максимальные концентрации металлов, еще не причиняющие вреда, составляют (на 1 грамм почвы или подстилки): 10–50 мкг кадмия, не более 100 мкг меди, 100–200 мкг свинца, менее 500 мкг цинка [41]. Однако эти цифры достаточно условны, особенно с точки зрения отдаленных последствий загрязнения металлами, поскольку нет публикаций, в которых бы сообщалось о прямых измерениях критического уровня содержания металлов для разных экосистем.

Большинство микроорганизмов, в отличие от клеток эукариот, имеют лишь небольшое количество внутриклеточных мембран и ограниченное число органелл, способных противостоять проникновению токсичных элементов. Тем не менее, подобно эукариотам, у бактерий сформировались специфические метаболические пути для разных элементов и выработались собственные защитные механизмы. В результате эволюции в экстремальных условиях обитания некоторые микроорганизмы приспособились к жизни при очень высоких температурах и очень высоких концентрациях элементов. Устойчивость к металлам и наличие толерантных видов были обнаружены также у ногохвосток, улиток и некоторых других почвенных беспозвоночных (см. главу 11) [42, 43]. К счастью, резистентные популяции микроорганизмов имеют такие характеристики, которые, возможно, удастся использовать для извлечения металлов из руд и производственных отходов. Однако, поскольку металлы могут ингибировать в почве активность дегидрогеназы, амилазы и других ферментов, металлоустойчивые бактерии часто оказываются неспособны в этих

условиях полностью разлагать целлюлозу и пектины и осуществлять гидролиз [44].

Таким образом, там, где происходит накопление металлов из природных или антропогенных источников, они могут снижать скорость разложения подстилки, усиливая вымывание из почвы питательных веществ и изменяя состав сообществ микроорганизмов. При этом накопление растительных остатков, лишенных питательных веществ, четко указывает на то, что имеет место загрязнение металлами, хотя следует отметить, что кислотные осадки тоже могут вызывать аналогичное действие на процессы разложения органических веществ и циркуляцию микроэлементов [45].

Несмотря на то, что микроорганизмы способны косвенно влиять на подвижность следовых элементов (например, участвуя в процессе глееобразования), прямые взаимодействия между почвенными микроорганизмами и органическими и минеральными поверхностями также могут приводить к существенным физико-химическим превращениям следовых элементов, включая их переход в растворы или вторичное осаждение. В действительности, у некоторых микроорганизмов выработались специфические системы трансмембранного транспорта с особыми рецепторами и механизмами поглощения (часто белковыми) для облегчения поступления следовых элементов из бедной ими внешней среды. Хотя железа в почве обычно достаточно, оно становится практически нерастворимым при биологических значениях pH в анаэробных условиях. Поэтому микроорганизмы сформировали специальные системы поглощения Fe^{3+} (низкомолекулярные лиганды, называемые сидерофорами) и особые рецепторы на уровне клеточной оболочки. Активность обоих компонентов этой системы с высоким сродством регулируется уровнем доступности железа в природной среде. Группа бактерий (включающая *Pseudomonas fluorescens* и *P. putida*) быстро заселяют корни растений и вырабатывают сидерофор (псевдобактин), который «отбирает» у части местных микроорганизмов необходимое количество Fe^{3+} . Благодаря такой способности штамм этих бактерий был успешно использован в качестве агента биологического контроля в борьбе с патогенными корневыми грибами культурных растений [46].

Подобно растениям-эксклюдерам (см. главу 1), некоторые устойчивые к металлам микроорганизмы выработали способность блокировать поглощение таких элементов как кадмий и мышьяк. Эта устойчивость определяется генетически; механизм ее сводится к переключению транспортных каналов на перенос менее токсичных элементов. Действительно, возможность использования микроорганизмов для восстановления экосистемы после загрязнения металлами или

для защиты окружающей среды основана на том, что микроорганизмы способны адсорбировать катионы металлов на клеточной стенке, а также вырабатывать внеклеточные метаболиты (например, сульфид водорода), которые образуют с металлами нерастворимые соединения. Кроме того, некоторые микроорганизмы для снижения токсичности элементов могут «запускать» разнообразные биохимические реакции, ограничивающие их проникновение внутрь клеток. Для этих целей могут служить реакции окисления, восстановления, гидролиза, метилирования либо механизмы удаления, закодированные в хромосомах или плазидах.

Некоторые процессы детоксикации металлов микроорганизмами имеют большое значение для природной среды, так как они включают в себя и выработку токсичных алкильных производных металлов или металлоидов. В целом, биометилирование заключается в переносе аниона CH_3^- с молекулы-донора (например, метилкобаламина или S-аденозилметионина) на окисленный металл. Два широко известных случая отравления людей заставляют задуматься о возможных последствиях биометилирования. В случае с отравлением газом Госо природные микроорганизмы (плесневые грибы) вырабатывали газообразный триметиларсин в результате процесса биометилирования неорганических солей мышьяка в обоях, содержавших зеленый минеральный пигмент «парижская зелень». Другой трагический случай отравления, известный как «болезнь Минамата», был зарегистрирован среди рыбаков и членов их семей в бухте Минамата и местечке Ниигата (Япония) в конце 1950-х годов. Десять лет спустя было установлено, что причиной серьезных заболеваний и смертей явилось использование в пищу рыб и моллюсков, в тканях которых происходило накопление метилртути.

В природе, однако, в результате процессов детоксикации образуются не только химические соединения с органической группой в виде CH_3^- ; существуют и другие металлоорганические соединения с более сложными органическими группами [47]. Кроме того, бактерии и плесневые грибы в естественных условиях могут вовлекать в реакции метилирования не только ртуть и мышьяк, но и другие элементы: олово, таллий, уран, свинец, палладий, платину, сурьму, селен, теллур [47]. В природе эти металлоорганические соединения ведут себя иначе, чем неорганические соединения как металлов, так и металлоидов; они более подвижны, а некоторые (метилртуть, алкилсвинец и алкилолово) более токсичны для организмов-эукариот. Они аккумулируются в тканях и выводятся из них крайне медленно. Поэтому по мере продвижения по пищевым цепям концентрации этих веществ могут заметно нарастать, делая их весьма опасными для людей.

В течение последнего времени некоторые токсичные металлоорганические соединения производятся в достаточно больших количествах и широко используются в качестве биоцидов (например, бутитин как средство против обрастания подводной части судов) и пестицидов для протравки семян, а также в виде добавок к топливу (свинцовые добавки) и в пластмассы (соединения олова).

Однако при изучении наземных и водных экосистем основное внимание обращалось на загрязнение метилртутью. Первоначально, когда это соединение ртути в Минамате было получено в процессах, применявшихся только в японском производстве пластмасс, другим развитым странам еще не приходилось сталкиваться с этим загрязнителем. Однако после 1969 г., когда С. Йенсен и А. Йернелов [48] показали, что метилртуть, так же как и более летучая диметилртуть, могут вырабатываться микроорганизмами в природных осадочных отложениях, исследованиям природной биогеохимии ртути стали уделять повышенное внимание.

Сейчас все признают, что основной путь попадания метилртути в организмы высших позвоночных и человека – это использование в пищу водных моллюсков, ракообразных и рыбы. В то же время, было показано, что процессы метилирования ртути и разложения этого соединения (как с участием живых организмов, так и без него) происходят и в почве [49]. Абиотическое метилирование ртути может происходить при взаимодействии метилкобаламина, метиловых соединений олова и гуминовых веществ [50]. Однако было показано, что основную часть метилртути вырабатывают устойчивые к ртути бактерии, которых удалось выделить из загрязненных ртутью почв; соединения ртути накапливаются и потом разносятся по пищевым цепям. Эти же бактерии, кроме того, могут восстанавливать элементарную ртуть из ее соединений, как органических, так и неорганических [51]. Поскольку метилртуть при обычных температурах является летучим соединением, почвенные микроорганизмы таким образом могут способствовать переходу ртути из почвы в атмосферу, тем самым оказывая влияние на процессы глобального переноса этого металла и делая его доступным для поглощения мхами, лишайниками и листьями растений.

В последнее время процессы, происходящие в природных почвах под воздействием кислотных осадков, вызвали новый всплеск интереса к процессам биогеохимического круговорота ртути, особенно в наиболее отдаленных природных комплексах Северного полушария.

Доступность элементов для растений

Понятия о реальных и потенциальных потоках ионов между почвой и растениями (то есть доступности ионов) в разных дисциплинах могут заключать в себе совершенно разный смысл. Например, в сельском хозяйстве термин «доступность» относится к способности почвы обеспечить для растений достаточное количество нужных веществ (ионов), и большая часть исследований направлена на то, чтобы найти такие, достаточно легко определяемые характеристики почвы, которые служили бы показателем ее плодородия и указывали путь к повышению урожая. В отличие от этого, экологам часто нужна информация о скоростях поступления ионов в экосистему и о том, как эти величины связаны с показателями продукции биомассы. В данной книге понятие «доступность» будет обсуждаться в первую очередь в том смысле, насколько доступны растениям потенциально токсичные для них элементы, и в каком соотношении находятся концентрации микроэлементов в почвах и в тканях растений. Поэтому, говоря о доступном запасе элемента, мы имеем в виду то его количество, которое присутствует в почвенном растворе в виде свободных ионов или может быть легко трансформировано в них и в этом виде поглощается корнями растений.

На доступность элементов влияют время, растительность, биомасса и характеристики почвы. Лишь небольшая часть общего запаса элементов в почве доступна корням растений, и именно эта часть обычно значительно более изменчива во времени и в пространстве, чем валовое содержание элементов. Частично элементы входят в состав как органических, так и неорганических соединений в твердой фазе и сохраняются в почве даже при очень высокой влажности, тогда когда все растворенные вещества вымываются из почвы. Газообразные компоненты почвы также оказывают влияние на доступность элементов для растений. Так, кислород влияет на окислительно-восстановительный потенциал почвы и обеспечивает дыхание корней (то есть активное поглощение через мембраны), тогда как углекислый газ изменяет pH почвенного раствора и через это растворимость многих соединений. Жидкая фаза имеет большое значение для ионов, так как она обеспечивает возможность для их продвижения к корням растений; для растений доступна именно та доля элементов, которая находится в растворенном состоянии. В целом, концентрация таких катионов как Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ в почвенном растворе может достигать до 2–3 ммоль/л, тогда как для многих следовых элементов соответствующие значения примерно в тысячу раз меньше и измеряются в микромолях на литр [52]. Если сравнить эти цифры с концентраци-

ями в «стандартном растении» (см. рис.1.6), то оказывается, что значения для почвенного раствора ниже на один–три порядка.

К сожалению, при изучении элементного состава почвенных растворов возникает ряд практических проблем, и имеющиеся данные весьма скудны. Основная трудность заключается в том, что многие обычно применяемые процедуры экстракции (прямое всасывание, центрифугирование, насыщение водой) сами влияют на результат аналитических определений, что сильно осложняет сравнение результатов даже для одних и тех же мест отбора проб (рис. 2.4). Кроме того, элементный состав почвенного раствора постепенно изменяется по мере того, как вода проходит вниз по почвенному профилю, и корни растений поглощают питательные вещества или выделяют в окружающую среду органические соединения. Поэтому при изучении доступности микроэлементов из почвы совершенно обычны противоречивые данные и ошибки при их интерпретации.

Механизмы поглощения металлов корнями растений до сих пор не вполне понятны, однако выясняется, что металлы поступают в растения в основном в виде свободных ионов. Исключение составляют аминокислотные сидерофоры, вырабатываемые бактериями и грибами, которые имеют высокие константы связывания ионов железа и меди [53]. Всасывание металлов в виде свободных ионов также подтверждается положительной корреляцией между концентрациями

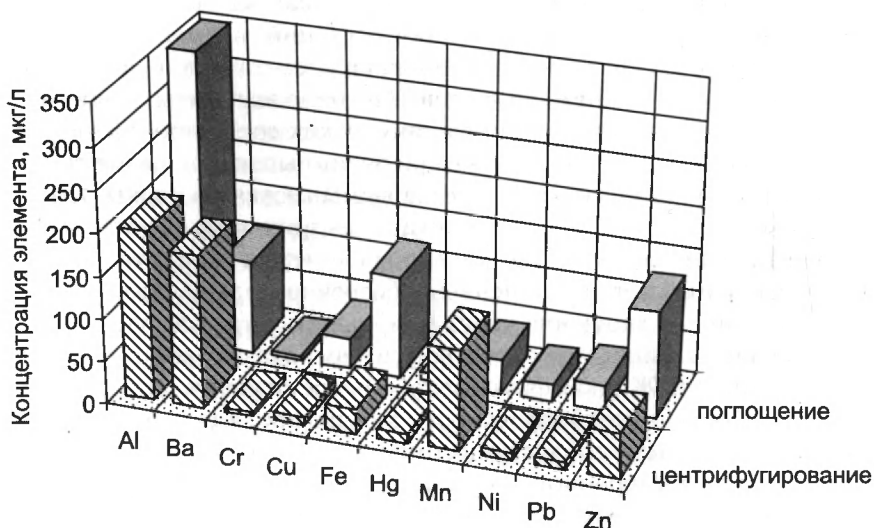


Рис. 2.4. Концентрации следовых элементов в почвенной воде, полученной центрифугированием или прямым отсасыванием из андосоли (рН=6,4)

ионов металлов в водных растворах и в тканях растений [5]. Однако, если принять во внимание общее содержание металлов в почве, а не только в водном растворе, эти корреляции становятся куда менее значимыми. Тем не менее, использование компьютерной модели переноса радионуклидов в наземных экосистемах дало возможность примерно оценить количество следовых элементов в растениях на основании данных, полученных для прикорневой зоны почвы, однако относиться к ним следует с осторожностью [54].

На практике самая обычная процедура определения преобладающих химических форм следовых элементов в почве, как и оценки их биодоступного запаса, основана на использовании отдельных экстрагирующих веществ. Эти реактивы обычно представляют собой разбавленные растворы минеральных или органических кислот, либо простых солей органических или неорганических комплексообразователей [5]. Предполагается, что эти агенты выборочно растворяют различные химические фракции, которые в итоге и составляют общее количество элемента в почвенной пробе. Такие химические фракции включают то, что находится в почвенном растворе в виде ионов или комплексов, на обменных центрах, специфичных локусах-сорбентах, в составе органического вещества или в структуре решетки минералов почвы, а также скрытые покровом почвенных оксидов.

Много усилий было затрачено для того, чтобы найти универсальные экстрагирующие агенты и самые удобные химические тесты, которые позволяли бы определять количества водорастворимых, кислоторастворимых, обменных форм следовых элементов, а также их комплексов или хелатов. В настоящее время для определения основных запасов металлов в почвах и/или оценки поглощения элементов растениями применяется большое количество экстрагирующих веществ; несмотря на эмпирический характер подобных тестов, которые могут дать надежную информацию лишь для каких-то конкретных почвенно-растительных систем, эти процедуры имеют широкое применение, особенно в сельском хозяйстве [2, 5, 53-57].

Несмотря на сказанное выше, использование экстрагирующих агентов особенно полезно по отношению к тем элементам, которые имеют единственный показатель валентности, или степень окисления которых в характерных почвенных условиях относительно постоянна. То количество элементов, которое экстрагируется из почвы с помощью мягких агентов, таких как ацетат аммония, этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или другие растворы, имитирующие экстрагирующую способность растений, достаточно хорошо коррелирует с концентрациями этих элементов в тканях растений; применение для экстракции сильных кислот дает значительно менее сходные

цифры. Тем не менее, в полевых исследованиях оценивать доступные концентрации элементов в почве на основании данных по содержанию их в растениях (то же относится и к обратным расчетам) можно только весьма приблизительно. Чтобы оценить количество биологически доступных элементов для конкретной экосистемы, нужно проводить анализы почвы и растений одновременно. В действительности, содержание элементов в растениях зависит не только от их поступления из почвы; на него влияют также атмосферные выпадения, сезон, рассматриваемый тип ткани растения и целый ряд видовых особенностей растений, например, их способность к поглощению элементов, их переносу и компартментализации (см. главу 1).

Для примера на рисунке 2.5 показаны количества следовых элементов, извлеченные из разных растений, собранных одновременно в одной экосистеме в центральной Италии, а также состав элементов в поверхностном слое почвы. Несмотря на то, что корни растений обитали в одной и той же почве, содержание алюминия, железа и сурьмы в кормовом бобовом растении *Hedysarum coronarium* оказалось значительно выше, чем в листьях дуба (*Quercus pubescens*), тогда как марганца и кадмия в листьях дуба было больше. Значительно большие

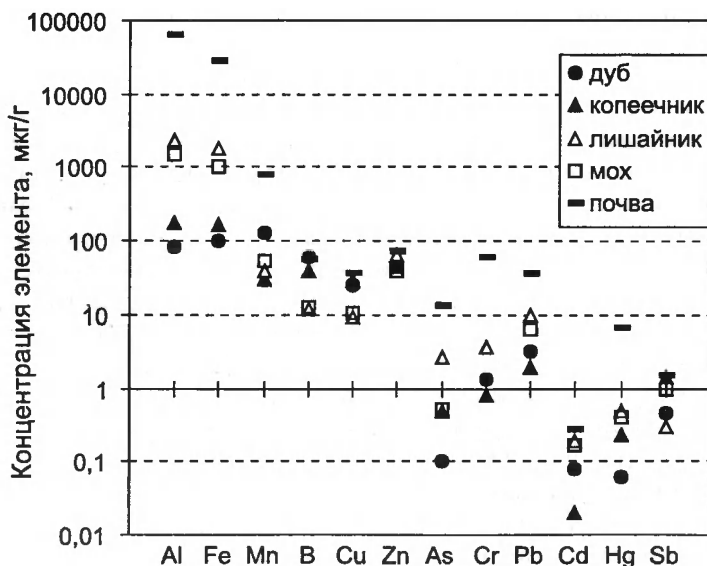


Рис. 2.5. Концентрации следовых элементов в поверхностном слое почвы, листьях дуба, кормовых бобовых, эпигейных мхах и эпифитных лишайниках из относительно незагрязненных экосистем центральной Италии

различия обнаруживаются при сравнении высших растений со мхами (*Hypnum cupressiforme*) и эпифитными лишайниками (*Parmelia sulcata*). Эктогидридные мхи и лишайники поглощают воду и элементы всей своей поверхностью и потому очень сильно зависят от атмосферных выпадений. Лишенные механизмов избирательности корневого поглощения они накапливают значительно больше тех металлов, которых мало в поверхностном слое (как кадмий и ртуть), а также тех, которые, как алюминий и железо, имеют литогенное происхождение, либо литогенное или антропогенное (хром и свинец). В отличие от высших растений, мхи и лишайники могут также адсорбировать и абсорбировать частицы, принесенные воздушными потоками, равно как и дождевыми каплями. Таким образом, доступность элементов для растений, даже в одном и том же местообитании, может быть весьма различной и мало предсказуемой.

Поглощение и перенос элементов растениями

Большая часть зеленых растений содержит сходный набор химических элементов, которые, по-видимому, и используются в одних и тех же целях. Однако, как показано на рисунке 2.5, виды растений различаются между собой как по абсолютным, так и по относительным количествам следовых элементов. Некоторые группы растений, населяющие специфические местообитания или являющиеся компонентами симбиотических сообществ, могут испытывать особые потребности в каких-то элементах. Например, заселение растениями местообитаний в аридной зоне, на солончаках, кислых или серпентинитовых почвах и т.д. невозможно без особой морфологической и физиологической пластичности растений, формирования особого экотипа, особых характеристик вида или другого таксона. Поэтому в некоторых семействах сосудистых растений (*Caryophyllaceae*, *Cyperaceae*, *Ericaceae*, *Gramineae*, *Chenopodiaceae*) эволюция в определенной степени происходила в соответствии с характеристиками тех субстратов, на которых эти растения поселяются.

Поглощение микроэлементов и метаболизм высших растений изучались многими исследователями [8, 9, 58, 59]; основные представления и информация об этом изложены во многих учебниках или монографиях, посвященных проблемам физиологии и питания растений. Тем не менее, процессы поглощения катионов корнями растений до сих пор во многом неясны [8].

Самые главные функции корней растений – это поглощение воды и элементов, а также закрепление на месте; все это требует

использования как можно большего объема почвы. Несмотря на это, корней в почве не так уж много, и занимают они лишь около 1% всего возможного объема. Поэтому чтобы обеспечить достаточное поглощение растениями ионы в почве должны перемещаться на расстояние порядка нескольких сантиметров. Ионы могут перемещаться к корням растений вниз по почвенному градиенту, создаваемому транспирацией (то есть вместе с конвективным потоком от отделов с высоким водным потенциалом, таких как почвы и корни, туда, где эти потенциалы ниже: в листья и в воздух). Этот основной путь перемещения играет очень важную роль в почвах с высоким содержанием элементов и высокой скоростью передвижения воды. В других условиях перемещение ионов может быть пассивным (например, диффузия при наличии градиента концентраций, создаваемого поглощением ионов поверхностью корня). Так, в оболочке корней деревьев градиенты химических потенциалов могут обуславливать поступление воды и ионов сквозь клеточные стенки, хотя это может происходить и без активного транспорта через стенки целых клеток (рис.2.6). При этом стенки кортикальных клеток образуют гидратированное свободное пространство между внешней средой и мембранами кортикальных клеток, ограниченный изнутри эндодермисом; это пространство облегчает избирательное поглощение ионов из окружающего корень раствора в цитоплазму кортикальных клеток. Апекс корня может также направлять свой рост в сторону и в глубь тех участков почвы, где концентрации доступных ионов больше. Корневые волоски и гифы микоризных грибов, которые участвуют в поглощении воды и ионов у многих растений, обычно формируются вблизи кончика корня.

По мере роста корни изменяют среду вокруг себя (образуется ризосфера), что также влияет на доступность элементов. Корни выделяют в окружающую среду секреты, продукты лизиса, слизь, отмирающие остатки клеток, кислород и углекислоту, тем самым изменяя окислительно-восстановительный потенциал и снижая рН [60]. «Слизистый гель», заполняющий пространство между стенками клеток и частицами почвы, может выполнять целый ряд функций: в качестве смазки облегчать продвижение в почве верхушки корня, образовывать жидкостную пленку при соприкосновении корней с частицами почвы [61], а также участвовать в удержании некоторых металлов внутри ризосферы [52].

При возникновении на корневых мембранах разности потенциалов, она часто поддерживается с помощью протонного насоса (АТФаза), однако вопреки градиенту концентраций некоторые катионы все же могут пассивно проникать в клетки корня. При этом другие ионы

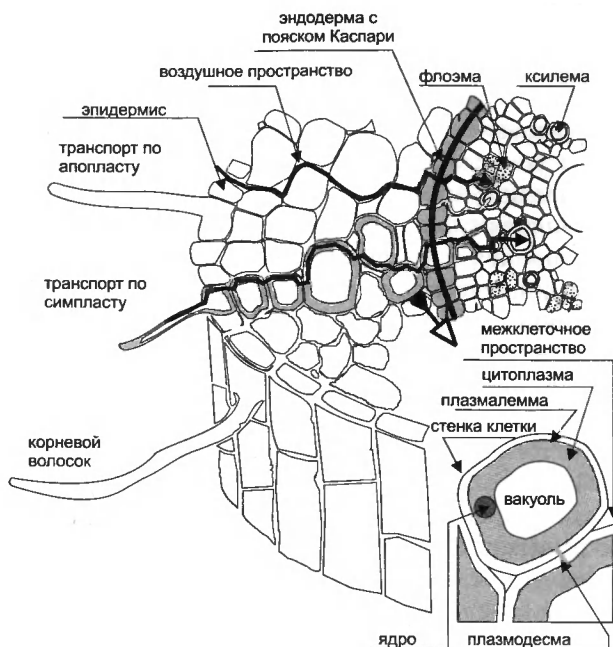


Рис. 2.6. Схема поперечного среза корня, показывающая транспорт по апопласту и симпласту, а также плазмодесме, по которым вода и ионы перемещаются из одной клетки в другую

(например, Na^+) выносятся обратно во внешнюю среду взамен протонов. Наоборот, для того, чтобы анионы и часть катионов могли преодолевать плазменные мембраны эпидермальных и кортикальных клеток, им, как оказалось, требуются особые ферментоподобные системы переноса (активный транспорт). Чтобы контролировать каждый из этих процессов избирательного поглощения ионов, по-видимому, должны функционировать различные механизмы обратной связи. Внутренние концентрации элементов также участвуют в такой регуляции поглощения, влияя, вероятно, на систему (системы) переноса [62].

Большая часть ионов поступает в растения через апикальную зону корня, хотя некоторое количество их проходит и через другие участки его поверхности [53]. До сих пор мало что известно о том, как происходит поглощение элементов гифами грибов микоризы. Эти грибы могут распространяться за пределы обедненного пространства, непосредственно окружающего корень; там они, вероятно, поглощают элементы и затем переправляют их по симпласту в пространство между кортикальными клетками корня растения-хозяина (апопласт) [63].

После попадания внутрь клеток корня элементы могут преобразовываться в более сложные соединения, избирательно накапливаться в вакуолях либо участвовать в каких-то метаболических процессах. Все они перемещаются радиально от периферии корня в ксилему, хотя неизвестно, осуществляется ли этот перенос пассивно или активно. В любом случае перенос воды и ионов в ксилему требует затрат метаболической энергии, тогда как их транспортировка в разные части корня может происходить вместе с основным потоком. В результате скорость передвижения элемента обычно составляет несколько миллиметров в секунду и зависит от диаметра сосуда и степени раскрытия устьиц.

Конечная концентрация элемента в тканях растений зависит в первую очередь от разности между скоростью поступления его в какую-то ткань и скоростью, с которой он далее расходуется на рост или производство энергии. Таким образом, скорость роста влияет на поглотительные процессы в корне, и любое замедление метаболических или ростовых процессов ведет к увеличению внутреннего содержания ионов, что через механизм обратной связи вызывает снижение скорости поглощения. После того, как следовые элементы попали в клетки высших растений, они могут быть удалены оттуда только вместе с опадающими листьями, при разрушении коры или потери других частей растения. Помимо этого, небольшое количество некоторых элементов может быть элиминировано в результате выщелачивания (при кислотных осадках) или в процессе выработки секретов, как, например, бериллий в составе жидкостей, вырабатываемых хвойными [64]. Еще один путь удаления некоторых элементов – включение их в ходе метаболических процессов в состав летучих соединений.

Накопление, а также разложение и высвобождение в процессе жизнедеятельности растений и микроорганизмов таких элементов как ртуть или селен представляют собой важную часть круговорота этих элементов. Некоторые виды растений способны превращать селен в диметилселенид или восстанавливать ртуть до элементного состояния, а потом эти вещества выделяются через устьица листьев. Однако образование растениями летучих веществ вряд ли является дополнительным способом защиты растений от токсичных соединений металлов или неметаллов [65, 66].

Загрязнение почвы

Широкое антропогенное использование следовых элементов, особенно возросшее в течение последних десятилетий, увеличило их со-

держание в природе до такого уровня, который может быть опасен для живых организмов. В наибольшей степени страдают экосистемы, находящиеся в непосредственной близости от промышленных предприятий, больших городов, горных выработок. Однако и почвы сельскохозяйственных районов также могут быть сильно загрязнены: сточными водами, животными отходами, удобрениями, пестицидами.

Биогеохимии следовых элементов в природных наземных экосистемах было посвящено немало работ [2, 67, 68]. В части работ основное внимание было уделено одному из элементов: цинку [69], свинцу [70], ртути [71, 72], мышьяку [73], никелю [74], меди [75], особенно кадмию [76-78]. Кадмий в наземных экосистемах и в самом деле привлекает к себе особый интерес.

Почва рассматривается как постоянноеместилище для большинства персистентных поллютантов, и, действительно, там, где невелико влияние кислотных осадков, период полураспада многих микроэлементов может превышать несколько сотен лет. Таким образом, почва может также выполнять роль природного буфера, контролирующего высвобождение и перенос элементов в гидросферу и атмосферу, а также доступ элементов внутрь живых организмов.

Общее содержание следовых элементов в почвах сильно варьирует; достаточно неясной остается также картина содержания и распределения между компонентами почвы тех элементов, количество которых особенно мало. Более того, несмотря на большое количество исследований, в том числе с применением тонких методов извлечения элементов, наши знания о поведении и судьбе микроэлементов в почвенной среде по-прежнему далеко неполны. А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас [2] считают, что поведение и взаимодействия отдельных компонентов почвы с микроэлементами нельзя напрямую связывать с общими свойствами почвы, и следует с большой осторожностью относиться к использованию теоретических моделей для предсказания поведения и судьбы микроэлементов в почвах.

Тем не менее, множество данных указывают на то, что в глобальном масштабе человеческая деятельность приводит к увеличению содержания многих элементов в почвах, и они становятся все более доступными для живых организмов. Поступление элементов из воздуха в глобальном масштабе является наиболее важным, но его достаточно сложно рассчитать количественно, так как при этом большую роль играют тип и расположение источников загрязнения, а также атмосферные и климатические условия (см. главу 3). В урбанизированных и промышленных районах металлы-загрязнители могут также происходить из разных источников, которые не всегда можно точно установить. Возможно, именно поэтому большая часть

имеющихся материалов относительно поступления следовых элементов в почвы получена для агроэкосистем, где удается подсчитать прямое загрязнение в результате применения удобрений, пестицидов и осадков сточных вод (табл. 2.1).

Применение фосфатных минеральных удобрений может послужить причиной значительного увеличения содержания в почвах кадмия, мышьяка, свинца, цинка, меди и других элементов [79]. Во многих странах при производстве фосфорных удобрений ограничиваются только предельные уровни содержания в них кадмия. Поэтому по экономическим причинам эти удобрения часто подвергаются недостаточной очистке. Количество загрязняющих веществ, вносимых вместе с фосфатами, сильно различается в разных районах; поэтому и в разных агроэкосистемах добавляемые количества микроэлементов также весьма различны. По иронии судьбы в районах, для которых обычно характерен недостаток некоторых элементов, такие случайные «добавки» при использовании рутинных удобрений могут оказаться даже выгодными. Например, в Европе, в зависимости от типа культур и уровня производительности в почвах обычно ощущается недостаточное содержание бора, марганца и меди, так что рекомендуется добавлять их к другим органическим и неорганическим удобрениям [80], иногда это происходит случайно.

Напротив, азотные удобрения и животные отходы обычно содержат низкие концентрации следовых элементов, так что внесение их мало влияет на баланс этих элементов в почве или в растениях. Исключение составляет навоз свиней. Дело в том, что для стимуляции роста свиней им в корм добавляют медь (до 200–250 мкг/г), большая часть которой потом удаляется из организма через кишечник, и если такой навоз потом используется как удобрение, загрязнение почвы медью может оказаться достаточно заметным, что особенно вредно для дождевых червей [35].

Применение для орошения воды ниже стандартного качества также может служить для растений дополнительным источником поступления элементов, особенно на тех почвах, которые содержат малые количества металлов в недоступной для растений форме. В некоторых районах для снижения кислотности почв и повышения доступности питательных веществ проводится также их известкование. Это также может приводить к росту содержания в почве марганца, цинка или меди, в зависимости от химического состава применяемых кальцитовых или доломитовых смесей и вносимого количества известняков [68].

Инсектициды, такие как арсенаты кальция или свинца, так же как и фунгициды (например, фенилацетат ртути), используются уже в течение десятилетий. То, что металлы задерживаются в почве доста-

Таблица 2.1.
Основные источники следовых элементов в почвах сельскохозяйственных угодий

	As	B	Ba	Be	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	V	Zn	
Фосфорные удобрения	●	●	●		●	●	●	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Осадки сточных вод	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Пестициды	●				●	●	●	●	●	●	●	●		●	●				●		
Известь	●	●	●					●	●	●		●	●	●	●			●	●		

точно долго, сделало эти соединения идеальными для контроля и уничтожения сельскохозяйственных вредителей, однако эта практика привела также в разных агроэкосистемах к резкому росту концентраций мышьяка, свинца, ртути, марганца, цинка. Во Вьетнаме, например, значительное и обширное загрязнение экосистем мышьяком произошло в результате применения американской армией во время войны веществ-дефолиантов типа «Агент Блю». В настоящее время применение пестицидов на основе соединений металлов постепенно снижается, особенно в развитых странах. Однако самые последние исследования показывают, что значительные количества кадмия, никеля, марганца и цинка все еще присутствуют в виде примесей в некоторых широко применяемых пестицидах [81].

В последние десять лет обеспокоенность уровнем загрязнения водных экосистем привела к ограничению использования сточных вод и обычных схем обработки растений. В результате большие количества осадков сточных вод, а также бытовые отходы сейчас большей частью сначала поступают на компостирование и лишь затем используются в наземных экосистемах. Это может способствовать повышению продуктивности агроценозов за счет улучшения доступности питательных веществ и изменения физических свойств почвы (например, увеличение количества органических веществ в почве повышает ее влагоемкость и улучшает структуру). Однако использование илов из отстойников, особенно неоднократное, может привести к существенному повышению содержания в почве кадмия, свинца, цинка, меди и других металлов. Поэтому здесь мы видим смыкание проблем загрязнения водных и наземных экосистем: элементы-загрязнители переходят из первых во вторые. Более того, хотя многие факторы влияют на превращения и доступность следовых элементов в почве, и несмотря на большое число работ, посвященных процессам перемещения металлов под влиянием применения илов из отстойников и/или твердых бытовых отходов [82], все еще нет единого мнения по вопросу об установлении защитных ограничений или пороговых концентраций металлов, которые следует считать допустимыми для отходов перед использованием их в сельском хозяйстве [83].

Во многих странах уголь широко используется для выработки электроэнергии, при сжигании угля ежегодно образуются тысячи тонн золы, и только малая часть из них потом утилизируется в производстве цемента, бетона, керамики и т.д. Д. Адриано [68] отмечает, что содержание в этой золе некоторых элементов, включая мышьяк, кадмий, молибден, селен, ванадий, является существенным по сравнению с потоками элементов в почве и может быть даже критическим при перемещении по пищевым цепям в наземных сообществах. Так,

на почвах, загрязненных такими металлами, могут произрастать культуры, внешне кажущиеся нормальными, которые, подобно некоторым растениям, усиленно накапливающим вредные вещества, могут представлять известную опасность при питании ими животных или человека.

Значительное загрязнение почв наблюдается также в районах, где ведутся горные работы, особенно непосредственно по краям отвалов и карьеров, в окрестностях металлургических производств. Шахтные отвалы часто имеют низкие значения рН, что усиливает растворимость металлов и проникновение их в почвенные воды. Горнодобывающие и металлургические производства оказывают большое влияние на наземные экосистемы и использование земель; речь об этом пойдет в следующих главах.

Там, где почвы загрязнены сравнительно мало, содержание следовых элементов в них зависит от состава материнских пород, количества органических веществ и глины, соотношения оксидов и гидроксидов железа, величины рН, а также почвообразовательных процессов. Соотношение всех этих факторов часто меняется от одного местонахождения к другому, как и картина распределения элементов. Напротив, на сильно загрязненных почвах характер содержания элементов часто вполне определенный, с наибольшими концентрациями элементов в верхних горизонтах. Например, в верхних слоях почвы в городах и вдоль интенсивно используемых дорог, как правило, присутствуют значительные количества свинца. И хотя применение свинцовых добавок к бензину в развитых странах все время сокращается, так что снижается и опасность загрязнения среды за счет выхлопных газов автотранспорта, содержание этого металла в почвах садов и парков по-прежнему остается неприемлемо высоким. Проведенное в масштабах Великобритании исследование [84] показало, что в 10% всех домов содержание свинца в пыли превысило 2000 мг/г, а в садовой земле в 5% случаев оно было еще выше. Аналогичные результаты были получены и в США, где основными источниками свинца были почвы городов и старые отслаивающиеся краски [85].

Специалисты признают, что накопление свинца в почвах городов и домовый пыли представляет известную опасность, особенно для здоровья детей. Дети получают металл через грязные руки, по цепочке почва–пыль–руки–рот, и автоматизированное электронномикроскопическое сканирование отдельных частиц грязи с детских рук подтвердило, что почва – основной источник поступления свинца [86]. С учетом различных показателей здорового организма недавно была разработана модель зависимости количества свинца в крови от содержания его в почве и/ или в пыли [85]. Она может оказаться полезной при определении предельных уровней содержания свинца в почвах разных природных систем.

Заключение

В этой главе было показано значение почвенной среды в поступлении потенциально вредных элементов в живые организмы. Растения не только усваивают и передают другим живым организмам большую часть необходимой им энергии, но являются также основным звеном, обеспечивающим переход элементов из неживых в живые компоненты биосферы. Со времени начала развития сельского хозяйства многие экосистемы превратились в искусственные агроэкосистемы. Наряду с быстрым ростом потребления энергии и минеральных веществ, сельскохозяйственное производство все больше нарушает устойчивое прежде равновесие круговоротов элементов между почвенными процессами и растениями, существовавшее в течение длительного периода времени. Поэтому понимание механизмов изменения доступности элементов в почвах и их проникновения в растения (а затем и далее) очень важно, в том числе для того, чтобы можно было оценивать перемещения и накопление таких элементов внутри других компонентов биоты. Организмы, обитающие в почве (бактерии, грибы, простейшие и мелкие беспозвоночные) также играют важную роль в потоках энергии и элементов в почвенных сообществах. В последующих главах мы обсудим перспективы использования всех этих организмов для биомониторинга загрязнения почв.

Однако при определении содержания элементов в растениях нужно изучать не только почвенные сообщества. В равной степени здесь важна и роль атмосферы; именно об этом пойдет речь в главе 3.

Литература

1. Henderson P. *Inorganic Geochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1982.
2. Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton: CRC Press, 1985.
3. Bowen M.J.M. *Environmental Chemistry of the Elements*. New York: Academic Press, 1979.
4. Nriagu J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace elements. *Nature* 1989; 338:47-49.
5. Sposito G. *The Chemistry of the Soil*. New York: Oxford University Press, 1989.
6. Schlesinger W.H. *Biogeochemistry. An Analysis of Global Change*. San Diego: Academic Press, 1991.
7. Weinberg E.D., ed. *Microorganisms and Minerals*. New York: Marcel Dekker, 1977.
8. Robb D.A., Pierpoint W.S. *Metals and Micronutrients: Uptake and Utilization by Plants*. London: Academic Press, 1983.
9. Epstein A. *Mineral Nutrient in Plants*. London: John Wiley & Sons, 1972.
10. Ugolini F.C., Corti G., Agnelli A et al. Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soil. *Soil Sci* 1996; 161:521-542.

11. Paul E.A., Huang P.M. Chemical aspects of soil. In: Hutzinger O, ed. The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. Berlin: Springer-Verlag, 1980:69-86.
12. FAO-UNESCO. Soil Map of the World. Vols I-X. Paris:UNESCO, 1974.
13. Brummer G.W. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: Bernhard M., Brinckman F.E., Sadler P.J., eds. The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Berlin: Springer-Verlag, 1986:169-182.
14. Marion G.M., Schlesinger W.H., Fontein P.J. et al. CALDEP: a regional model for soil CaCO₃ (caliche) deposition in south western desert. Soil Sci 1985; 139: 468-481.
15. David M.B., Reuss J.O., Walthall P.M. Use of a chemical equilibrium model to understand soil chemical processes that influence soil solution and surface water alkalinity. Water Air Soil Pollut 1988; 38:71-83.
16. Sposito G., Bingham F.T. Computer modeling of trace metal speciation in soil solution: correlation with trace metal uptake by higher plants. J Plant Nutr 1981; 3:35-49.
17. Reuss J.O., Johnson D.W. Acid Deposition and the Acidification of Soils and Waters. New York: Springer-Verlag, 1986:169-192.
18. Tisdale S.L., Nelson W.L., Beaton J.D. Soil Fertility and Fertilizers. New York: Macmillan, 1985.
19. Neuman K. Trends in public opinion and acid rain: a comprehensive review of existing data. Water Air Soil Pollut 1986; 31:1047-1059.
20. Binkley D., Driscoll C.T., Allen H.L. et al. Acidic Deposition and Forest Soils. New York: Springer-Verlag, 1989.
21. Ulrich B. Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. In: Hutchinson TC, Havas M, eds. Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. New York: Plenum Press, 1980:255-282.
22. Johnson D.W., Richter D.D., Lovett G.M. et al. The effects of atmospheric deposition on potassium, calcium, and magnesium cycling in two deciduous forests. Can J For Res 1985; 15:773-782.
23. Schulze E-D. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. Science 1989; 244:776-783.
24. Johnson D.W., Lindberg S.E. eds. Atmospheric Deposition and Nutrient Cycling in Forest Ecosystems. Ecological Studies 91. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
25. Johnson D.W., Lindberg S.E., Van Miegroet H. et al. Atmospheric deposition, forest nutrient status, and forest decline: implications of the Integrated Forest Study. In: Huettl RF, Mueller-Dombois D, eds. Forest Decline in the Atlantic and Pacific Region. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
26. Fitter A.H., Hay R.K. Environmental Physiology of Plants. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
27. Peterson H.B., Nielsen R.F. Heavy metals in relation to plant growth on mine and mill wastes. In: Goodman GT, Chadwick MJ, eds. Management of Mineral Wastes. Alphen: Sijthoff & Noordhoff 1978:297-310.
28. Herms U., Brümmer G. Einflußgrößen der schwermetall-löslichkeit und bindung in böden. Z Pflanzenernähr Bodenkd 1984; 147:400-424.
29. Jochheim H., Glavac V., Koenies H. et al. Effects of altitude on heavy metal accumulation in soil of beech forest ecosystems. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH; 1993:601-612.
30. Wittig R. General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:3-27.

31. Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *J Environ Qual* 1977; 6:402-408.
32. Bergkist B. Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S Sweden. *Water Air Soil Pollut* 1987; 33:131-154.
33. Dommergues Y.R., Krupa SV, eds. *Interactions Between Non-Pathogenic Soil Microorganisms and Plants*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
34. Swift M.J., Heal O.W., Anderson J.M. *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*. Oxford: Blackwell, 1979.
35. Hopkin S.P. *Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates*. London: Elsevier Applied Sci Publ., 1989.
36. Paul E.A., Clark F.E. *Soil Microbiology and Biochemistry*. San Diego: Academic Press, 1989.
37. Witkamp M., Ausmus B.S. Processes in decomposition and nutrient transfer in forest systems. In: Anderson JM, Macfadyen JM, eds. *The Role of Terrestrial and Aquatic Organisms in Decomposition Processes*. Oxford: Blackwell, 1976:375-396.
38. Liang C.N., Tabatai M.A. Effects of trace elements in nitrogen mineralization in soils. *Environ Pollut* 1977; 12:133-145.
39. O'Neill RV, Waide JB. Ecosystem theory and the unexpected implications for environmental toxicology. In: Cornaby B, ed. *Management of Toxic Substances in Our Ecosystems: Taming the Medusa*. Ann Arbor: Ann Arbor Sci., 1982:43-73.
40. Van Straalen N.M., Van Gestel CAM. Soil invertebrates and micro-organisms. In: Calow P, ed. *Handbook of Ecotoxicology*. Vol I. Oxford: Blackwell, 1993:251-277.
41. Bengtsson G, Tranvik L. Critical metal concentrations for forest soil invertebrates. *Water Air Soil Pollut* 1989; 47:381-417.
42. Jordan MJ, Lechevalier MP. Effects of zinc-smelter emissions on forest soil microflora. *Can J Microbiol* 1975; 21:1855-1865.
43. Posthuma L. Genetic differentiation between populations of *Orchesella cincta* (Collembola) from heavy metal contaminated sites. *App Ecol* 1990; 27:609-622.
44. Houba C, Remacle J. Composition of the saprophytic bacterial communities in freshwater systems contaminated by heavy metals. *Microb Ecol* 1980; 6:55-69.
45. Sheehan PJ. Functional changes in the ecosystem. In: Sheehan PJ, Miller DR, Buter GC et al, eds. *Effects of Pollutants at the Ecosystem Level*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:101-145.
46. Chakrabarty AM. Microbial interactions with toxic elements in the environment. In: Bernhard M, Brinckman FE, Sadler PJ, eds. *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*. Berlin: Springer-Verlag, 1986:513-531.
47. Wood JM. Alkylation of metals and the activity of metal alkyls. *Toxicol Environ Chem* 1984; 7:229-240.
48. Jensen S, Jernelöv A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*: 1969; 223:753-754.
49. Andersson A. Mercury in soils. In: Nriagu JO, ed. *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 1979:79-112.
50. Weber JH. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment. *Chemosphere* 1993; 26:2063-2077.
51. Olson BH, Cayless SM, Ford S et al. Toxic element contamination and the occurrence of mercury resistant bacteria in Hg-contaminated soil, sediments, and sludges. *Arch Environ Contam Toxicol* 1991; 20:226-233.
52. Davies BE. Soil chemistry and bioavailability with special reference to trace elements. In: Farago ME, ed. *Plants and the Chemical Elements, Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity*. Weinheim: VCH, 1994:1-30.

53. Streit B, Stumm W. Chemical properties of metals and the process of bioaccumulation in terrestrial plants. In Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:31-62.
54. Baes CF III, Sharp RD, Sjoeren AL et al. A review and analysis of parameters for assessing transport of environmentally released radionuclides through agriculture. Oak Ridge National Lab, Rep 5786, 1992.
55. Berrow ML, Burrige JC. Uptake, distribution and effects of metal compounds on plants. In: Merian E, ed. *Metals and their Compounds in the Environment*. Weinheim: VCH, 1991:399-410.
56. Mortveldt JJ, Cox FR, Shuman LM et al., eds. *Micronutrients in Agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, 1991.
57. Qian J, Wang Z, Shan X-Q et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ Pollut* 1996; 3:309-315.
58. Mengel K, Kirkby EA. *Principles of Plant Nutrition*. Bern: Worblaufen, 1978.
59. Mehra A, Farago ME. Metal ions and plant nutrition. In: Farago ME, ed. *Plants and the Chemical Elements. Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity*. Weinheim: VCH, 1994.
60. Keister L, Cregan PB eds. *The Rhizosphere and Plant Growth*. Amsterdam: Kluwer Academic Publ., 1991.
61. Jeffrey DW. *Soil - Plant Relationships. An Ecological Approach*. London: Croon Helm, 1987.
62. Glass ADM. Regulation of ion transport. *Am Rev Plant Physiol* 1983; 24:311-326.
63. Ashford AEA, Allaway WG, Peterson CA et al. Nutrient transfer and the fungus-root interface. *Aust J Plant Physiol* 1989; 16:85-97.
64. Griffiths WR, Skilleter DN. Beryllium. In: Merian E, ed. *Metals and their Compounds in the Environment*. Weinheim: VCH, 1991:775-787.
65. Siegel SM, Puerner NJ, Speitel TW. Release of volatile mercury from vascular plants. *Physiol Plant* 1974; 32:174-176
66. Woolhouse HW. Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In: Lange OL, Nobel PS, Osmond CB et al, eds. *Physiological Plant Ecology III. Encyclopedia of Plant Physiology*. Berlin: Springer, 1983:245-300.
67. Legge AH, Krupa SU, eds. *Air Pollutants and Their Effects on the Terrestrial Ecosystem*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986.
68. Adriano DC. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. New York: Springer-Verlag, 1986.
69. Nriagu JO, ed. *Zinc in the Environment. Vol I and II*. Chichester: Wiley Interscience Publ., 1980.
70. Nriagu JO, ed. *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
71. D'Itri PA, D'Itri FM. *Mercury Contamination: A Human Tragedy*. New York: John Wiley & Sons, 1977.
72. Nriagu JO, ed. *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 1979.
73. Fowler BA, ed. *Biological and Environmental Effects of Arsenic*. Amsterdam: Elsevier, 1983.
74. Nriagu JO, ed. *Nickel in the Environment*. Chichester: Wiley Interscience Publ., 1980.
75. Nriagu JO, ed. *Copper in the Environment. Vol. I & II*. Chichester: Wiley Interscience Publ., 1979.

76. Webb M, ed. The Chemistry, Biogeochemistry and Biology of Cadmium. Amsterdam: Elsevier, 1978.

77. Nriagu JO, ed. Cadmium in the Environment. Part 1. Chichester: Wiley Interscience Publ., 1980.

78. Friberg L, Elinder CG, Kjetström J et al, eds. Cadmium and Health: a Toxicological and Epidemiological Appraisal. Vol. 1. Exposure, Dose and Metabolism. Boca Raton: CRC Press, 1985.

79. Fergusson JE. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford : Pergamon Press, 1990.

80. United Nations. The Utilization of Secondary and Trace Elements in Agriculture. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1987.

81. Gimeno-Garcia E, Andreu V, Boluda R. The heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soil. Environ Pollut 1996; 92:19-25.

82. Chaney RL, Ryan JA. Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-compost: research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. In: Keener WJ, ed. Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects. Worthington: Renaissance Publ., 1993:451-506.

83. McBride MB. Toxic metal accumulation from agricultural use of sewage sludges: are USEPA regulations protective? J Environ Qual 1995; 24:5-18.

84. Culbard EB, Thornton I, Watt J et al. Metal contamination in British urban dusts and soils. J Environ Qual 1988; 17:226-234.

85. Wixson BG, Davies BE. Guidelines for lead in soil. Proposal of the Society of Environmental Geochemistry and Health. Environ Sci Technol 1993; 28:26-31.

86. Thornton I, Watt JM, Davies DIA et al. Lead contamination of UK dusts and soils and implications for childhood exposure: an overview of the work of the Environmental Geochemistry Research Group, Imperial College, London, England 1981-1992. Environ Geochem Health 1994; 16:113-122.

СЛЕДОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В АТМОСФЕРЕ

Введение

Атмосфера состоит из смеси газов, паров и мелких частиц, удерживаемых у Земли силой тяжести. Эта газообразная оболочка становится более разреженной по мере удаления от Земли, постепенно переходя в космическое пространство на расстоянии в несколько сотен километров. С тех пор, как цианобактерии в древних морях начали выделять свободный кислород, атмосфера развивается во взаимодействии с биотой. Благодаря своим парниковым свойствам атмосфера стабилизирует земные температуры; поглощая ультрафиолетовое излучение Солнца, она создала условия для биологической эволюции наземных организмов. Кроме того, атмосфера поддерживает жизнь, обеспечивая перенос влаги из океанов на сушу, участвуя в протекании метеорологических процессов и сохраняя запасы таких важнейших элементов как кислород и азот. Однако помимо всего этого, атмосфера теперь превращается в место «свалки», где накапливаются всевозможные вещества и элементы, выбрасываемые в процессе производственной деятельности людей. При сжигании ископаемого топлива и плавлении металлических руд высвобождается множество химических веществ, которые и самостоятельно, и взаимодействуя друг с другом в атмосфере образуют большое количество различных загрязняющих агентов. Те из них, время пребывания которых в атмосфере составляет несколько дней (это большая часть химических соединений следовых элементов, а также окислы серы и азота, создающие основу кислотных осадков), переносятся на большие расстояния и могут оказывать влияние на экосистемы в региональном масштабе. Те элементы и соединения, время пребывания которых в атмосфере исчисляется годами (углекислый газ и метан) или даже тысячами лет (кислород и азот), включаются в процессы глобальной циркуляции и имеют самое прямое отношение к явлениям нарастания количества углекислого газа (парниковому эффекту) или снижения содержания озона (O_3) в высоких и средних широтах обоих полушарий.

Таким образом, загрязнение атмосферы не зависит от природных или политических границ; оно имеет место прежде всего там,

где живет больше всего людей и где более всего развито промышленное производство, но признаки его обнаруживаются и в самых отдаленных уголках Земли. Однако, как и по отношению к другим изменениям в природной среде или процессам деградации, человеческое общество начало осознавать истинное значение процессов загрязнения атмосферы только после таких катастрофических событий как внезапная гибель около 4000 человек в результате действия смога в Лондоне в декабре 1952 года. Эта трагедия в течение ряда лет стимулировала введение во многих развитых странах мер контроля и нормативных актов для ограничения загрязнения воздушного бассейна. Однако в глобальном масштабе антропогенные выбросы в атмосферу загрязняющих веществ уменьшаются очень медленно, так что их вредное воздействие, вероятно, будет сохраняться и в будущем. Например, Монреальский Протокол и поправки к нему были приняты для того, чтобы резко снизить производство и применение веществ, разрушающих озон, однако озоновый слой становится все тоньше, и только самые оптимистичные прогнозы предсказывают, что возврат озонового слоя к прежнему состоянию, возможно, произойдет в течение следующих 50 лет [2].

Как правило, основные стандарты качества воздуха основаны на концепции «порога влияния на здоровье» и включают достаточно большой запас надежности. Это мало что дает для оценки возможного влияния на здоровье, поскольку загрязнение атмосферы меняется очень медленно, и мы слишком мало знаем о том, какие результаты могут возникнуть при хроническом воздействии небольших, но чрезвычайно изменчивых доз загрязняющих веществ и их смесей. Например, некоторые данные указывают на синергическую токсичность некоторых металлов, которая резко увеличивает риск повреждений даже при низких концентрациях воздействующих агентов. Медленное повышение концентраций следовых элементов в окружающей среде вместе с относительно низкими уровнями чувствительности клинических тестов и неоднозначностью их показателей при ранней диагностике тонких биохимических эффектов (например, так называемые бессимптомные заболевания) могут приводить к существенной недооценке возможных биологических эффектов [3].

У людей симптомы токсичности металлов часто являются неспецифическими, и во многих случаях их легко приписывать влиянию других факторов, что еще более осложняет дальнейшую диагностику. Например, в течение последних десятилетий среди детей, живущих в городах и вокруг них, заметно выросла частота заболеваемости астмой и некоторыми видами рака. Конечно, это можно частично объяснить улучшением методов диагностики, однако нельзя исключить также и влияние загрязнения воздуха [4].

Сведения о том, что загрязнение воздуха вредно для растений накапливались более ста лет; еще в 1670 году натуралист Оноре Фабри писал по этому поводу: «Некоторые дожди вызывают ожоги в виде пятен на фруктах, иногда сжигаются даже целые плоды; например, дождь, который случается в самые жаркие часы в середине дня и падает в виде редких, но крупных капель, после высыхания этих капель оставляет на плодах кислые частицы. Из-за того, что они легко окисляются, плоды выглядят как обожженные, усохшие, на них появляются пятна или другие повреждения» [5]. Сначала стало изучаться влияние первичных загрязнителей, таких как окислы серы, этилен, соединения фтора и хлора в местах, непосредственно примыкающих к промышленным предприятиям. Затем, когда в середине 1940-х годов в районе Лос-Анжелеса, а в середине 1950-х годов на северо-востоке США стали проявляться массовые повреждения растений, внимание исследователей переключилось на фотохимические оксиданты [6]. А за последние 20 лет, как было показано в главе 2, наибольшее внимание оказалось привлечено к изучению влияния кислотных осадков, как в наземных, так и в водных экосистемах.

В этой главе мы коротко расскажем о составе атмосферы, основных источниках следовых элементов в ней (как природных, так и антропогенных), а также об основных факторах, причастных к распространению и вымыванию этих элементов. Большой объем работ был выполнен при изучении распределения в природе веществ – загрязнителей атмосферы; их влияние на растения исследовали с помощью фумигации и других контролируемых процессов, как в лабораторных, так и полевых экспериментах [7–10]. Однако основное внимание будет обращено на то, чтобы создать у читателей общее представление о тех атмосферных процессах, которые влияют на выпадение следовых элементов в наземных экосистемах. Будут представлены наиболее современные данные о содержании этих элементов в природе, о глобальных трендах их циркуляции, а также информация о моделировании процессов их распределения в атмосфере и вывода из нее. Однако моделирование – это очень сложный раздел, и тому, кто хочет разобраться в этих проблемах подробнее, придется обратиться к другим публикациям, например, [11–14].

Состав атмосферы

Тропосфера (внутренний слой атмосферы) составляет около 80% всей массы атмосферы, а более половины составляющих тропосферы не поднимаются вверх выше 5 км. Следовательно, для биосферы

важен именно элементный состав тропосферы, и речь ниже пойдет только об этой части атмосферы. Более того, значительная часть составляющих атмосферы, которые присутствует в концентрациях порядка *ppm*, *ppb*, *ppt* (кроме инертных газов), имеют биологическое или микробиологическое происхождение. Состав воздуха на уровне моря показан в таблице 3.1.

Часть элементов (или их соединений) присутствуют в атмосфере в виде паров, но булышная часть следовых элементов сосредоточена на находящихся в воздухе частицах. Большое количество жидких или твердых частиц выбрасываются непосредственно в тропосферу как из естественных (например, при извержении вулканов), так и из ант-

Таблица 3.1.

Состав атмосферы на уровне моря в отсутствие сильного загрязнения (для перевода 1 кг воздуха в 1 м³ использован коэффициент 1/1,85)

	Молекул ярный вес	Содержание по объему, <i>ppm</i>	Масса / объем, мкг/м ³	Содержание по массе, мкг/г	Общая масса, г
N ₂	28,10	78,1×10 ⁴	8,94×10 ⁸	7,55×10 ³	3,86×10 ²¹
O ₂	32,00	20,9×10 ⁴	2,74×10 ⁸	2,31×10 ³	1,18×10 ²¹
Ar	39,95	9,3×10 ³	1,53×10 ⁷	1,29×10 ⁴	6,59×10 ¹⁹
CO ₂	44,01	335,0	6,03×10 ⁵	5,09×10 ²	2,60×10 ¹⁸
Ne	20,18	18,2	1,50×10 ⁴	1,27×10 ¹	6,49×10 ¹⁶
He	4,00	5,2	8,50×10 ²	7,23×10 ⁻¹	3,70×10 ¹⁵
CH ₄	16,04	1,4	9,18×10 ²	7,75×10 ⁻¹	3,97×10 ¹⁵
Kr	83,80	1,1	3,77×10 ³	3,19	1,63×10 ¹⁶
H ₂	2,02	0,5	4,13×10 ¹	3,49×10 ⁻²	1,78×10 ¹⁴
N ₂ O	44,01	2,5×10 ⁻¹	4,50×10 ²	3,80×10 ⁻¹	1,94×10 ¹⁵
Xe	131,30	0,8×10 ⁻¹	4,29×10 ²	3,63×10 ⁻¹	1,86×10 ¹⁵
CO	28,01	0,8×10 ⁻¹	9,16×10 ¹	7,73×10 ⁻²	3,96×10 ¹⁴
O ₃	48,00	0,3×10 ⁻¹	5,89×10 ¹	4,97×10 ⁻²	2,54×10 ¹⁴
NH ₃	17,03	6,0×10 ⁻³	4,18	3,53×10 ⁻³	1,81×10 ¹³
NO ₂	46,01	3,0×10 ⁻³	5,64	4,76×10 ⁻³	2,44×10 ¹³
SO ₂	64,06	6,0×10 ⁻⁴	1,57	1,33×10 ⁻³	6,79×10 ¹²
H ₂ S	34,08	5,0×10 ⁻⁵	6,97×10 ⁻²	5,88×10 ⁻⁵	3,01×10 ¹¹
Br	79,91	6,1×10 ⁻⁸	2,00×10 ⁻⁴	1,69×10 ⁻⁷	8,64×10 ⁸
Hg	200,59	6,1×10 ⁻⁹	5,00×10 ⁻⁵	4,22×10 ⁻⁸	2,16×10 ⁸
Pb	207,19	5,9×10 ⁻⁹	5,00×10 ⁻⁵	4,22×10 ⁻⁸	2,16×10 ⁸
Se	78,96	1,9×10 ⁻⁹	6,00×10 ⁻⁶	5,07×10 ⁻⁹	2,59×10 ⁷
As	74,92	1,6×10 ⁻⁹	5,00×10 ⁻⁶	4,21×10 ⁻⁹	2,16×10 ⁷
Sb	121,75	4,0×10 ⁻¹⁰	2,00×10 ⁻⁶	1,69×10 ⁻⁹	8,65×10 ⁶
Cd	112,40	1,7×10 ⁻¹⁰	8,00×10 ⁻⁷	6,75×10 ⁻¹⁰	3,46×10 ⁶

ропогенных источников, тогда как другие частицы образуются в процессе конденсации компонентов, уже присутствовавших в атмосфере. Все распыленные частицы, как жидкие или твердые, так и состоящие из тех и других вместе, относят к аэрозолям. Размеры частиц колеблются от 0,0005 до более 100 мкм, большинство имеют диаметр 0,01–100 мкм (средняя величина – около 1 мкм, рис. 3.1). Время пребывания аэрозолей в атмосфере зависит в первую очередь от размера частиц, составляя от нескольких минут или дней (если частицы крупнее 1 мкм) до 30–40 дней для тех, которые меньше 0,5 мкм. В среднем, интервал времени, в течение которого частицы присутствуют в атмосфере, оценивается примерно в 5 дней [13]. Наибольшим временем пребывания характеризуются частицы, радиус которых равен примерно 0,3 мкм, а самые мелкие частички, часто сталкиваясь друг с другом в процессе броуновского движения, очень быстро сливаются, образуя более крупные.

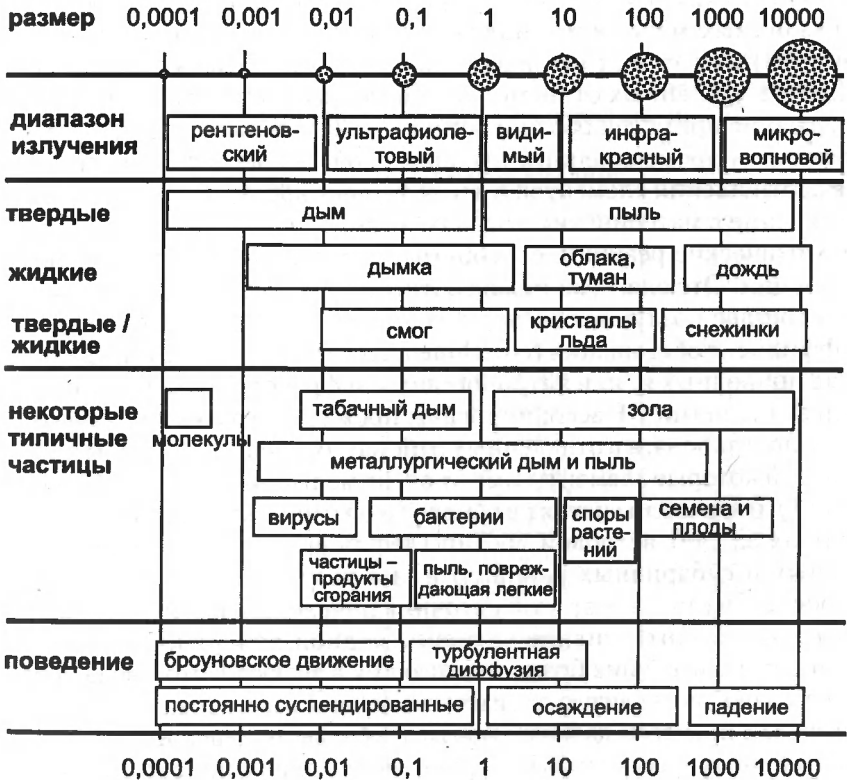


Рис. 3.1. Характерные размеры атмосферных частиц (мкм)

Кроме размеров, важны и многие другие характеристики находящихся в воздухе частиц. Так, например, важными являются электрический заряд, смачиваемость или абразивность частиц; эти характеристики влияют на формирование поверхностей, которые обеспечивают в атмосфере протекание химических реакций и образование центров конденсации водяных паров.

Самый наглядный эффект присутствия частиц в атмосфере – это ограничение и искажение видимости. Частицы размером более 1 мкм способны рассеивать и преломлять свет (примерно пропорционально площади их сечения), тогда как те, размеры которых менее 1 мкм (то есть сравнимы с длинами волн видимой части спектра), могут вызывать явление интерференции.

В составе аэрозолей были обнаружены практически все элементы, однако сравнивать результаты различных исследований достаточно трудно, так как в них применялись разные методики, разное время и продолжительность отбора проб. Элементный состав аэрозолей из различных местностей может различаться на порядки величин (табл. 3.2); при этом самые низкие концентрации отмечаются над океанами и в удаленных от цивилизации местах, тогда как наибольшее содержание примесей обычно регистрируется в наиболее урбанизированных и промышленных районах. В общих чертах количественные соотношения элементов в атмосферных аэрозолях отражают их содержание в материнских породах, даже если принимать во внимание химические реакции, способные несколько изменять исходные пропорции. Отсюда, сравнивая соотношения концентраций элементов в составе воздушных взвесей и в породах земной коры, то есть коэффициент обогащения (enrichment factor, EF), можно определить вклад природных и/или антропогенных выбросов. Элементы с высокими значениями EF ассоциированы прежде всего с частицами размером до микрона, а в отдаленных районах, особенно в Южном полушарии, некоторые элементы имеют очень малые значения EF (то есть около 1), и аэрозоли состоят в основном из минеральных частиц, разносимых за счет ветровой эрозии (дефляционное выветривание в аридных и субаридных районах) или в результате вулканических выбросов. Океан – это другой источник появления частиц в отдаленных районах. Интенсивное волнение водной поверхности создает миллионы мельчайших брызг, взлетающих в воздух. Потом вода испаряется, соли кристаллизуются, и их мельчайшая взвесь тоже может быть вовлечена в процессы дальнего и даже глобального переноса.

В наземных экосистемах Северного полушария к присутствующим в составе воздушных взвесей минеральным частицам и морским солям добавляются те, которые выбрасываются антропогенными источ-

никами; в результате значения ЕФ для некоторых элементов сильно возрастают. Действительно, в воздухе городов содержание некоторых элементов часто в 5–10 раз больше, чем в сельской местности (см. табл. 3.2). Кроме того, содержание в воздухе элементов из антропогенных и морских источников (таких как свинец, бром, ванадий, натрий, цинк) может заметно изменяться по сезонам. Максимумы часто наблюдаются зимой; считается, что они обусловлены сжиганием зимой больших количеств топлива, более частыми в это время инверсиями температур в атмосфере, а также сильными ветрами, переносщими морские аэрозоли.

Общая масса газообразных и мелкодисперсных (твердых и жидких) веществ, поступающих в атмосферу Земли, оценивается примерно в 3×10^{12} кг в год, а их концентрация в наименее загрязненных районах колеблется от 1 до десятков микрограмм в кубическом метре воздуха. Однако оказалось, что элементы, выбрасываемые в воздух над Евразией и Северной Америкой, переносятся на большие расстояния.

Таблица 3.2.

Диапазон концентраций элементов (нг/м³) в атмосферных частицах из различных районов Северного полушария [20–24]

	Норвежская Арктика	Урбанизированные районы	Сельские районы
Al	6–187	180–7610	8–420
As	–	5,3–33	0,01–6,2
Br	–	1,4–290	0,7–47,3
Ca	1–64	3–11300	7–740
Cd	0,01–1	0,31–3,5	0,1–32
Cl	28–659	90–16000	1–4581
Cr	0,1–2,2	9,4–740	0,03–1,2
Cu	0,1–1,7	7,4–440	0,3–15,8
Fe	2–65	93–11100	6–840
K	1,5–4,9	0,56–2140	16–600
Mg	–	56–3300	18–247
Mn	0,1–3	7,1–460	0,07–28
Na	–	41,3–8700	66–2000
Ni	0,1–1,4	291–311	0,2–19,1
Pb	0,1–16	67,5–2850	0,7–158
S	40–1055	650–4850	–
Se	–	0,3–5,7	0,03–1,6
Si	11–116	2830–19300	–
Ti	0,1–4,2	200–1090	0,08–7
V	0,2–2,5	3–970	0,24–3,7
Zn	0,8–19	41–1700	0,1–250

яния, изменяя химический состав воздуха даже над Арктикой (см. табл.3.2) и увеличивая в этих широтах зимнюю дымку (в связи с интерференцией в атмосфере). С помощью слежения за перемещением радионуклидов и других загрязнителей-ксенобиотиков удалось показать, что воздушные тропосферы Северного и Южного полушарий могут полностью перемешиваться примерно за год [13, 14]. В то же время выяснилось, что ртуть, которая попадает в атмосферу преимущественно в виде паров и остается там около года [15], содержится в больших концентрациях в воздухе Северного полушария по сравнению с Южным.

Недавние анализы аэрозолей, собранных на больших высотах (более 5000 метров над уровнем моря), показали, что Гималаи, вероятно, являются одним из немногих мест в Северном полушарии, где все еще возможно изучать состав воздуха отдаленной континентальной тропосферы [25]. Чтобы оценить изменения средних концентраций смешанных компонентов в атмосфере (с временем пребывания около 5–10 лет) обычно необходимо проведение долговременных замеров вдалеке от источников выбросов. Напротив, концентрации оксидов металлов (алюминия, кальция, железа, кремния), поступающих в атмосферу при сжигании органического топлива, могут сильно различаться для разных мест отбора проб даже в одном районе, поэтому для определения их нужны частые замеры по всей исследуемой площади.

В целом, вероятно, около 10–15% всего количества поступающих в атмосферу аэрозолей имеет антропогенное происхождение. Однако это не означает, что природа загрязняет атмосферу сильнее, чем люди. Как уже говорилось, деятельность людей может поставлять в атмосферу большие количества высококонцентрированных и биологически доступных загрязняющих веществ, причем за очень короткое время, тогда как природные эмиссии обычно происходят как часть медленных биогеохимических циклов с участием основных компонентов атмосферы, которые относительно мало реактивны, практически равномерно распределены в атмосфере и сохраняются в ней достаточно долго.

Выбросы следовых элементов в атмосферу

Для оценки влияния антропогенного фактора на биогеохимические циклы следовых элементов важно иметь информацию о мощности и других характеристиках природных источников эмиссии этих элементов. Однако надежные сведения о природных потоках и циклах элементов в региональном и глобальном масштабе собрать очень

трудно. Основными природными источниками поступления следовых элементов в атмосферу обычно считаются поднятые ветром частицы почвы, вулканические выбросы, морские брызги и лесные пожары. Эпизодический характер этих явлений (и вулканических выбросов, и пожаров, и эрозионных выдувов) в значительной степени и создает сложности при определении состава и уровней содержания аэрозолей в природе. В большинстве случаев прямые замеры эмиссии невозможны, а те данные, которые все же удалось получить, крайне вариабельны. Более того, хорошо известно, что выбросы отдельных вулканов могут очень сильно отличаться по количеству в них элементов – иногда даже более чем на два порядка величин, а также то, что при извержении вулкан может выбрасывать совершенно иные химические соединения, нежели во время более спокойных периодов своего существования [26].

Суммарное поступление дисперсных веществ из всех основных природных источников следовых элементов оценивается величиной около 10^{15} г в год, или $7,1 \times 10^{12}$ г/м² в секунду [27]. Некоторые исследования показали также, что в наземных экосистемах растения могут высвобождать большие количества мелкодисперсных органических веществ (например, летучие углеводороды неметанового ряда, типа изопрена и терпена), которые могут связывать следовые элементы, перенося их таким образом в атмосферу. Расчеты для бассейна Амазонки показали, что растительность может поставлять в атмосферу до 90% общего количества элементов [28]. В то же время данные по концентрациям следовых элементов в органических частицах обычно отсутствуют, и в большинстве исследований по биогеохимическим циклам или природным источникам микроэлементов этот биогенный источник во внимание не принимается.

Тем не менее, на основе расчетов концентраций и потоков в атмосфере метилированных соединений ртути, мышьяка, свинца и селена, а также концентраций других следовых элементов в поверхностных органических микропенках в водных экосистемах, Дж. Нриагу [29] пришел к заключению, что свыше 60% всего количества следовых элементов в воздухе крупных лесных экосистем могут быть связаны с летучими биогенными углеводородами неметанового ряда. Этот автор считает также, что органические частицы могут связывать более 50% селена, ртути и молибдена и порядка 30–50% мышьяка, кадмия, меди, марганца, свинца и цинка, ежегодно выбрасываемых в атмосферу Земли из природных источников.

Весьма разнородные сведения были получены в течение двух последних десятилетий относительно выбросов элементов действующими вулканами и фумаролами. Однако имеющиеся материалы

позволяют заключить, что глобальное поступление некоторых элементов можно оценивать по темпам их эмиссий относительно темпов эмиссий сероводорода. Такие расчеты показали, что на долю вулканов приходится 40–50% ежегодного поступления в атмосферу кадмия и ртути и 20–30% – мышьяка, меди, никеля, свинца и сурьмы [29]. Дж. Фриагу подсчитал также, что более 50% содержащегося в атмосфере хрома, марганца и ванадия, и около 20–30% других элементов (меди, никеля, свинца) попадает туда вместе с почвенной пылью, тогда как аэрозоли морских солей и лесные пожары привносят несколько менее 10% суммарного количества элементов (последнее не распространяется на такие элементы как мышьяк, сурьма, молибден или цинк). На рисунке 3.2 изображена картина, складывающаяся на основе информации из этого [29] и других литературных источников [30–32]. Это лишь самая общая схема, не отражающая различий и неясностей, обычно обсуждаемых в публикациях. Более того, данные о поступлении элементов из природных источников неадекватны достаточно надежным расчетам, которые можно сделать по поводу выбросов из антропогенных источников [27].

Существует большое число публикаций, посвященных эмиссиям следовых элементов из разнообразных антропогенных источников. До последнего десятилетия основное внимание уделялось оценке эмиссий твердых частиц в лучшем случае лишь со скудными данными об их химических характеристиках. Суммарное поступление антропогенных аэрозолей над урбанизированными местностями оценено величиной около 10^{14} г в год, или $7,1 \times 10^{11}$ г/м² в секунду, при этом концентрации превышают 1000 мкг/м³. Над океанами, лугами и болотами соответствующие концентрации не превышали десятков мкг/м³, а усредненные величины по всей тропосфере в целом составили 1–10 мкг/м³ [33]. Во многих странах были зарегистрированы твердые выбросы из наиболее распространенных источников, и данные были использованы для калькуляции выбросов в национальных масштабах.

В последние годы было получено значительно больше информации об эмиссиях следовых элементов из антропогенных источников за счет определения количества и типов элементов, выбрасываемых разными источниками, в том числе относительно времени (темпы эмиссии) или по отношению к общему объему выбросов из данного источника (коэффициент эмиссии). Объемы эмиссий рассчитывались также из баланса вещества (включая сведения об исходных материалах и особенности технологии) с учетом эффективности средств газоочистки и удаления аэрозолей. Большая часть таких исследований была выполнена только при одном источнике эмиссии либо была ограничена изучением одного или немногих элементов в одном при-

родном объекте, однако есть и обзорные работы, особенно по отношению к наиболее значимым для окружающей среды металлам (кадмий, мышьяк, ртуть, свинец) [27, 29, 34].

Антропогенные источники поступления следовых элементов в атмосферу многочисленны и классифицируют их по-разному. Неко-

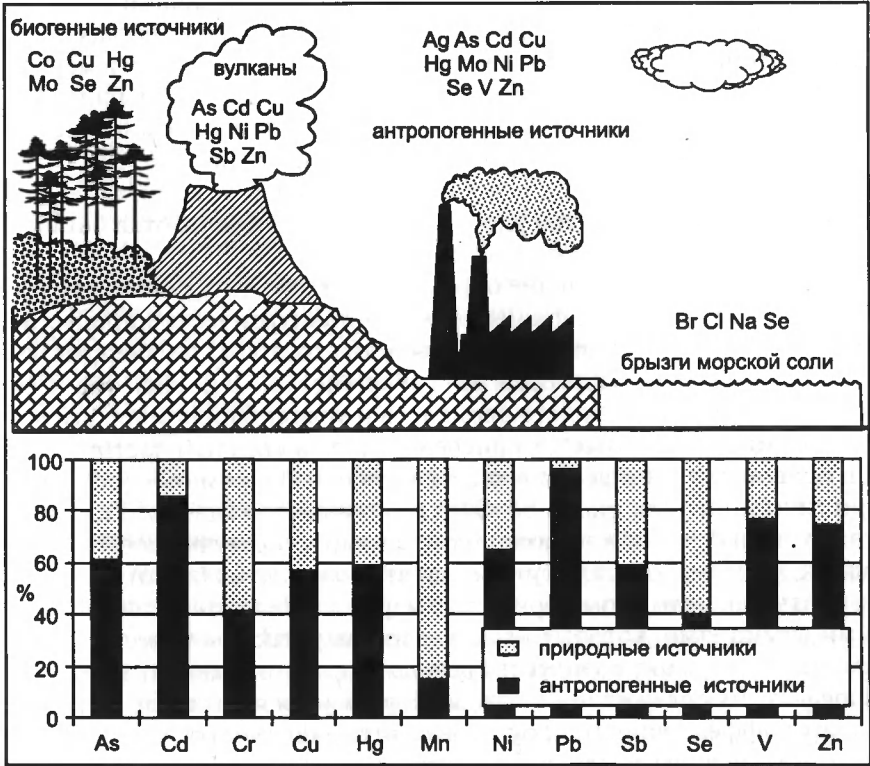


Рис. 3.2. Основные природные и антропогенные источники атмосферных следовых элементов и относительный вклад каждого из двух типов источников по данным [26–32]

торые авторы рассматривают социальные службы (например, производство электроэнергии или сжигание мусора) отдельно от промышленных производств и индивидуальной деятельности [35], в то время как М. Висберд [36] для целей контроля и ограничения эмиссий предложено разделять общие источники (например, процессы сжигания топлива или мусора) и более специфические источники (производство стали, деятельность химических заводов, большинство про-

мышленных процессов). Таким образом, различия в количестве и типах источников, упоминаемых в известных нам сводках, приводят к несравнимым оценкам выбросов следовых элементов. Осложняющим обстоятельством является и то, что в выбросах источников, которые усиливают запыленность поверхности (лесные пожары, сельское хозяйство, горные производства), весьма непросто разделить компоненты антропогенного и природного происхождения.

В целом, среди видов человеческой деятельности наиболее важными источниками поступления в атмосферу следовых элементов являются: добыча и переработка металлических руд, промышленное производство и обработка черных и цветных металлов, сжигание ископаемых видов топлива, сжигание мусора и осадков сточных вод, цементное производство. Свой вклад в это вносят также и такие источники, как производство удобрений, а также переработка батарей и других металлосодержащих отходов.

Как правило, поступление определенных элементов связано с известными химическими процессами. В металлургических процессах и при сжигании топлива для производства товаров или энергии одновременно высвобождаются многие элементы. В зависимости от физико-химических свойств элементов и условий сжигания, высвобожденные элементы могут присоединяться к твердым частицам и/или появляться в конденсирующемся либо газообразном состоянии. При сжигании угля около 80–90% всего высвобождаемого количества ртути и фтора поступают прямо в воздух, а летучие соединения свинца, кадмия и хлора могут составлять более 50%. Напротив, такие элементы как медь, хром, бериллий и марганец обычно связаны с твердыми фракциями, которые входят в состав шлаков или золы. В целом, относительные количества разных элементов зависят в первую очередь от их содержания в разных сортах угля или сырой нефти, а также от эффективности процессов сжигания и очистных устройств. Хотя разные виды топлива содержат небольшие примеси следовых элементов, сжигание больших объемов угля и нефти при производстве энергии, а также в различных промышленных и бытовых установках в итоге приводит к гигантской эмиссии мышьяка, кобальта, меди, ртути, никеля, свинца и ванадия [37–40].

Отдельно изучались также выбросы мобильных и стационарных двигателей внутреннего сгорания. За последние 60 лет применение тетраэтилсвинца в качестве добавки при производстве бензина обеспечило 60–70% всего поступления свинца в атмосферу из антропогенных источников. Добавками к бензину служили также дихлорэтан и дибромэтан, что препятствовало накоплению оксидов свинца, однако при этом образовывались его летучие соединения; в резуль-

тате в атмосферу были выброшены большие количества галогенидов свинца. Когда в окрестностях Лос-Анджелеса использовался бензин с содержанием свинца 0,6 г/л, суммарный выброс этого металла оценивался в 17,9 тонн в день (в том числе 0,3 в результате испарения, 16,7 в виде аэрозолей, и 0,9 в виде паров органических веществ) [41]. По расчетам, при этом ежедневно 5,6 тонн разносили ветры в виде аэрозолей и органических соединений свинца, 9,5 тонн сразу оседало на землю вокруг трасс, а еще 2,5 тонны – на некотором отдалении от них. У жителей городов, в первую очередь тех, кто непосредственно вдыхал эти свинцовые аэрозоли, происходило накопление свинца в крови, волосах и зубах, особенно заметное по сравнению с жителями сельских районов. Можно надеяться, что постепенное снижение использования свинцовых топливных добавок приведет и к меньшему уровню загрязнения ими атмосферы. Так, ряд широкомасштабных исследований по содержанию свинца в крови [42–44] показал, что после середины 1970-х годов уровень свинца в крови людей во многих странах снижается на 5–7% в год. Эти результаты пробовали объяснять разными обстоятельствами, но чаще всего их относят за счет следующих причин:

- 1) повышения качества используемых методов и приборов;
- 2) ограничения применения свинцовых добавок к бензину, краскам и при консервировании продуктов;
- 3) формирования понимания токсичности свинца [27].

Тем не менее, во многих городах пыль по-прежнему содержит значительное количество свинца, особенно вредное для детей, и одно только применение бензина без свинцовых добавок в развивающихся странах не сможет иметь решающего значения для улучшения здоровья людей, если не ограничить столь же существенно и другие источники поступления свинца в окружающую среду. В развивающихся странах из-за очень высокой плотности населения в переполненных городах, плохих гигиенических условий и потребления местной пищи, часто произведенной здесь же, в местах с высоким уровнем загрязнения металлами дети поглощают достаточно много свинца. Например, проведенное в Мехико исследование показало, что в период с 1990 по 1992 год (когда перестал использоваться бензин со свинцовыми добавками) концентрация свинца в крови школьников снизилась с 16,5 до 11,1 мкг на децилитр; к 1995 году цифра уменьшилась еще, но лишь до 9,8 мкг на децилитр, что говорит о поступлении металла из других источников [45].

Осознание того, что и дизельные, и бензиновые двигатели выбрасывают также органические соединения, имеющие канцерогенные и

мутагенные эффекты (например, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ), явилось причиной разворачивания интенсивных исследований выхлопных газов двигателей, в том числе поведения их в атмосфере. Согласно последним данным [46], автомобили, оборудованные каталитическими устройствами контроля выхлопных газов, выбрасывали в 25 раз меньше ПАУ, чем автомобили без подобных устройств, и в 4 раза меньше, чем дизельные двигатели. В некоторых странах (например, в Канаде) к бензину в качестве антидетонатора вместо соединений свинца стали добавлять органическое производное марганца (ММТ – метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец), которое добавляют в топливное и турбинное масло для улучшения сжигания топлива и снижения образования дыма. В результате сжигание такого топлива стало главным источником загрязнения атмосферы городов неорганическими соединениями марганца, которые, как сейчас считается, не несут угрозы здоровью людей и окружающей среде; тем не менее, необходимы дальнейшие исследования для проверки этих представлений. Нет также и однозначного мнения относительно предполагаемых достоинств другой не содержащей свинца добавки для бензина, предназначенной для уменьшения выбросов СО (МТБЭ – метилтретбутиловый эфир) [47]; есть данные, указывающие на то, что каталитические добавки служат источником поступления в атмосферу платины, церия и других элементов [48].

Учитывая очень низкое содержание свинца в современных марках бензина и отсутствие типичного элемента-маркера в дизельном топливе (табл. 3.3), был предпринят ряд исследований с целью найти подходящий постоянный маркер, позволяющий контролировать эмиссию частиц двигателями. Принимая во внимание элементный состав выхлопных газов дизелей и двигателей, работающих в присутствии свинцовых добавок и без них, а также результаты биомониторинга городских экосистем с помощью лишайников и листьев дубов [50], исследователи остановили свой выбор на барии как возможном альтернативном маркере при изучении выхлопных газов двигателей.

Таблица 3.3.

Химический состав (%) мелкодисперсных аэрозольных выбросов транспорта [37, 38, 49]

Топливо	Ba	Br	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Si	V	Zn
Содержащее свинец	0,85	8,20	0,82	0,038	0,250	0,500	0,350	0,048	31,800	0,060	0,006	0,27
Без свинца	0,69	–	0,33	0,001	0,053	0,086	0,079	0,003	0,038	0,056	0,005	0,04
Дизельное	0,07	0,03	0,06	0,002	0,027	0,002	0,030	0,006	0,090	0,008	0,006	0,09

Эмиссии элементов на горнодобывающих и плавильных производствах сильно зависят от содержания металлов в разных рудах, применяемых технологических процессов и эффективности используемого для контроля загрязнения оборудования. Много пыли образуется при дроблении, просеивании руд и складировании отходов; существенные количества частиц металлов (включая тонкодисперсные порошки с размером частиц около 0,3 мкм) выбрасываются при производстве черных и цветных металлов и в литейных цехах. Наконец, большие количества металлических частиц образуются в результате вспомогательных процессов, например, в коксовом производстве или в генераторах электроэнергии.

Большая часть металлов, производимых в значительных количествах (железо, цинк, свинец, никель, медь, см. рис. 2.1), часто существуют в природе в виде сернистых руд, где они геохимически соединены вместе, так что при переработке в воздух выбрасываются сразу несколько элементов. Например, цинковые руды содержат много кадмия, и поскольку нет такой руды, из которой бы добывался только этот металл, весь промышленно получаемый кадмий добывается как побочный продукт параллельно с цинком. К сожалению, химический состав руд сильно отличается в разных районах, так же как и технология процессов обжига, плавления и спекания; эффективность очистных устройств также различна. Поэтому, хотя уже не один век известны отрицательные влияния на внешнюю среду как горных разработок, так и производства и утилизации металлов, а в течение нескольких последних десятилетий мониторинг содержания металлов в воздухе осуществлялся в нескольких районах проведения горных работ и действующих металлургических предприятий, полученных данных, особенно для развивающихся стран, недостаточно, чтобы всесторонне оценить региональные или глобальные эмиссии элементов в атмосферу.

Имеются также лишь ограниченная информация и недостаточно надежные оценки общих выбросов следовых элементов мусоросжигающими заводами, так как состав бытового мусора и осадков очистных сооружений неоднороден. В этом случае химический состав соединений и количество высвобождающихся элементов сильно зависят от объема рабочих камер и применяемого очистного оборудования. Тем не менее, муниципальные мусоросжигательные заводы часто являются причиной появления в составе аэрозолей над многими городами заметных количеств цинка, кадмия, сурьмы, олова, серебра.

Важным источником летучих соединений в атмосфере являются цементные заводы, выбрасывающие огромные количества пыли и загрязняющих веществ (например, в 1980-х годах цементные заводы

Западной Германии ежегодно выбрасывали в атмосферу 16 тонн таллия – примерно в четыре раза больше, чем процессы сжигания угля [51]. В этом случае химический состав выбросов отражает состав сырьевых материалов (например, известняков, силикатов или мергеля), состав топлива, используемого в ротационных или шахтных печах, а также разных добавок (штукатурка, угольная пыль или кокс).

Наконец, все более широкое использование геотермальных источников также служит причиной поступления в атмосферу таких элементов как ртуть, мышьяк, бор, сурьма [52, 53]. Кроме того, большое количество элементов высвобождается при сжигании древесины, отходов сельского хозяйства и при любой деятельности людей, образующей пыль.

В целом, антропогенные эмиссии кадмия, никеля, свинца, ванадия и цинка, по-видимому, превышают поступление их из природных источников, тогда как антропогенные и природные эмиссии мышьяка, ртути и сурьмы почти равны по величине или первые лишь немного больше (см. рис. 3.2). Антропогенное вмешательство в биогеохимические циклы всех этих соединений явно прослеживается во многих районах Северного полушария, а цикл свинца нарушен, по-видимому, даже в глобальном масштабе. Кроме того, за последние два десятилетия в атмосфере (в глобальном масштабе) под влиянием деятельности людей отмечается рост содержания соединений кадмия, таллия, палладия и церия, которые крайне медленно переходят в состав летучих соединений в ходе естественных процессов. При этом долговременные эффекты влияния этих соединений на здоровье людей, даже при небольших их концентрациях, неизвестны и требуют специального рассмотрения.

Распространение поллютантов в атмосфере

Влияние на окружающую среду дальнего переноса и выпадения загрязняющих веществ из атмосферы стало предметом беспокойства после того, как в отдаленных районах Северного полушария стали отмечаться факты закисления поверхностных вод и уменьшения рыбных запасов. До 1960-х годов загрязнение воздуха считалось проблемой городов и промышленных зон, и в течение некоторого времени полагали, что для снятия большей части проблем загрязнения воздуха на приземном уровне достаточно строить более высокие трубы. Потом стали понимать, что выпадение кислотных осадков в какой-либо стране может быть следствием того, что где-то достаточно далеко, в другой стране, имели место выбросы неких веществ в атмосфере.

ру, причем не всегда удается четко проследить географию и причины таких событий. Возникло также понимание того, что для решения проблем загрязнения воздушной среды в отдельных странах необходимо принимать и осуществлять международные программы контроля. Поэтому в течение последних 20 лет выполнялся ряд исследовательских программ (например, совместная европейская программа мониторинга и оценки дальнего воздушного переноса загрязняющих веществ) на средства таких международных агентств как Европейская экономическая комиссия ООН, Программа ООН по окружающей среде и Всемирная метеорологическая организация.

В большинстве сетей мониторинга, кадастров выбросов и моделей распространения поллютантов рассматриваются диоксид серы, окислы азота и вторичные загрязнители типа серной и азотной кислоты, озона и фотооксидантов, которые образуются в атмосфере в ходе физико-химических процессов. Однако часто определяется лишь общая масса твердых выбросов, независимо от их состава, места эмиссии, переноса или выпадения.

Чрезвычайно трудно оценить количества следовых элементов, переносимых воздушными массами на большие расстояния. Элементы выбрасываются в воздух разными способами и в разных формах, и их последующее поведение и взаимодействия на пути удаления от источника эмиссии определяются не только их собственными физико-химическими свойствами, но и свойствами источника эмиссии, атмосферными условиями (температура, давление, сила и направление ветров), протекающими в атмосфере химическими реакциями и способами очистки.

При использовании высоких труб обеспечивается относительно низкое содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха в радиусе не более 100 км. На большем удалении от источника эмиссии высота его труб особого значения уже не имеет [54]. Эффективная высота факела, содержащего газы и аэрозоли, зависит также от температуры и скорости истечения из источника; на нее также существенно влияют стабильность атмосферы или сильные ветры.

В пределах тропосферы температура обычно снижается с увеличением высоты (4–8°С/км) по мере рассеяния тепла, излучаемого поверхностью суши и океанов. Это тепло также является причиной вертикального движения более теплых и менее плотных воздушных масс («конвективных ячеек»), что может обеспечивать вертикальное рассеяние элементов в атмосфере. По мере того, как факел поллютантов покидает источник и поднимается вверх, он постепенно рассеивается за счет турбулентных потоков в атмосфере, являющихся результатом действия восходящих воздушных потоков или ветра.

Эффективность конвективной турбулентности для рассеивания загрязняющих веществ зависит в первую очередь от интенсивности солнечной радиации и обычно меняется в течение суток, достигая наиболее высоких показателей вскоре после полудня, а самых низких – ночью. Ветры, их направление и сила также оказывают влияние на турбулентность воздушных потоков. В свою очередь, сила и направление ветров во многом зависят от особенностей рельефа: наличия долин, гор, лесов, зданий и прочих топографических препятствий.

Скорость перемещения воздуха внутри турбулентных потоков непостоянна, при этом возникают хаотичные воздушные потоки, которые называют вихрями и которые весьма напоминают завихрения, наблюдаемые позади движущегося сквозь жидкость предмета [55]. Рассеяние в атмосфере веществ из факела в значительной степени зависит от размеров факела по отношению к размерам вихрей. Если их размеры сопоставимы, форма факела будет нарушена, а если вихри превышают размер факела, то последний будет смещен с одного места и перенесен в другое.

Стабильность атмосферы также затрудняет оценки средних показателей рассеяния загрязнителей атмосферы. Иногда температура в атмосфере возрастает при подъеме на первые 1–2 километра, создавая температурную инверсию. При этом вертикальное и турбулентное движения воздушных потоков могут быть снижены или совсем подавлены, так что разбавление выбрасываемых газов и аэрозолей становится минимальным даже на больших расстояниях [11, 35, 56].

Таким образом, сложный характер и непостоянство метеорологических факторов и физико-химических свойств атмосферы во времени и в пространстве очень сильно осложняют оценку рассеяния и переноса ветром загрязняющих веществ от источника эмиссии. Как правило, для этого используются физико-математические модели, причем применительно и к высоким, и к низким источникам выбросов. Эти модели строятся с учетом сведений о ежедневных и ежегодных выбросах и скоростях выпадения загрязняющих веществ, а также информации о ветрах, давлении и температуре внутри слоя вертикальной турбулентности. Этот слой в метеорологии рассматривается как пограничный слой атмосферы, а при исследованиях загрязнения – как слой перемешивания. Он находится на высоте от 0,5 до 1 км от поверхности земли в зависимости от метеорологических условий. В простых моделях обычно предполагается, что верхняя часть пограничного слоя на определенной высоте играет роль как бы непроницаемой крышки, которая препятствует дальнейшему вертикальному перемешиванию, что вполне вероятно, если выше расположен слой устойчивых температурных инверсий. Однако часто этот

верхний слой явно не выражен, и высоту слоя смешивания трудно определить на основе метеорологических данных. Более того, газы и аэрозоли из активных вулканов и очень высоких труб могут выбрасываться выше слоя перемешивания и даже поступать прямо в стратосферу, попадая далее в потоки глобальной циркуляции. Загрязняющие вещества, оказавшиеся в зоне теплых фронтов, перемещающихся вверх над холодными воздушными массами, или в составе воздушных потоков, переносящихся через горы, могут достигать средних и высоких слоев тропосферы. С таких высот сухое выпадение поллютантов не происходит, и концентрации их могут сохраняться практически постоянными достаточно долго.

В простых однослойных моделях, которые позволяют оценивать средние концентрации и выпадения загрязняющих веществ на протяжении длительных периодов (например, за год), обычно исходят из допущения, что турбулентное рассеяние активно происходит только на расстояниях в несколько десятков километров от источника (по розе ветров). Предполагается, что после быстрого первичного разбавления и вертикального перемешивания поллютанты становятся довольно устойчивыми составляющими воздушной массы, которая затем, в свою очередь, может переноситься ветрами на расстояния до нескольких тысяч километров. Однако проследить траектории таких воздушных масс очень трудно.

В целом, наибольшее содержание загрязнителей в виде газов и твердых частиц регистрируется в приземном слое высотой несколько сот метров, где скорости и направления ветров изменяются достаточно сильно. Поэтому горизонтальные переносы загрязняющих веществ колеблются в зависимости от их распределения по высоте и направления ветров. В большинстве моделей усредненное направление ветра выбирается на основе замеров по вертикальному профилю или данных, получаемых из метеорологических источников. Замеры направления и скорости ветра у земной поверхности для оценки дальнего переноса поллютантов на протяжении года или дольше обычно непригодны, однако могут быть использованы замеры, проводимые на высоте 1200–1500 м над поверхностью, а также показатели поверхностных геострофических ветров (рассчитываемых по картам давления у поверхности), хотя при таких расчетах невозможно построить надежные траектории для одного или нескольких дней [57, 58]. Для того, чтобы можно было рассчитывать концентрации элементов для каждого отдельного дня, необходимо применение более сложных расчетных моделей, способных учитывать информацию о процессах химического взаимодействия, перемешивания и переноса веществ в атмосфере.

Применение моделей еще более усложняется, когда горизонтальное смещение воздушных масс тормозится влиянием медленно перемещающихся областей высокого давления (антициклонов). Такие области часто имеют отношение к самым серьезным эпизодам загрязнения воздуха; они обычно характеризуются очень слабой силой ветров и поверхностной инверсией, так что неподвижное состояние атмосферы способствует накоплению в воздухе загрязняющих веществ. Обычно антициклоны отличаются отсутствием облачности, так что находящиеся в воздухе поллютанты не вымываются осадками, и их содержание в воздухе остается постоянным или увеличивается. Кроме того, безоблачное небо создает благоприятные условия для образования вторичных загрязнителей – таких как озон и другие газы-оксиданты, что происходит в ходе фотохимических реакций с участием солнечного света, окислов азота и углеводов. Вместе с двуокисью серы эти загрязнители воздуха легко вступают в химические реакции; физико-химические процессы могут также превращать окислы азота в азотную кислоту, диоксид серы – в серную кислоту с образованием серноокислого аммония в виде аэрозолей. Так как образование этих вторичных поллютантов, весьма вредных и для наземных, и для водных экосистем, увеличивается при поддержании в воздухе значительных концентраций загрязняющих веществ из антропогенных выбросов, следует рассматривать это как довод против строительства очень высоких труб на производствах, выбрасывающих двуокись серы и окислы азота.

Мокрое выпадение

Удаление следовых элементов из атмосферы происходит путем их мокрого и сухого выпадения. Соотношение этих путей зависит, прежде всего, от типа и количества источников эмиссии, а также от расстояния, разделяющего источник и место выпадения. Химические реакции, происходящие в ходе процессов переноса элементов в атмосфере и их вымывания атмосферными осадками, представляют собой критическое звено между выбросом элементов из источников (как природных, так и антропогенных) и их переходом в биодоступное состояние, определяющее их возможное влияние на экосистемы [59].

Поверхностное обогащение и растворимость в воде аэрозольных следовых элементов – это ключевые моменты, определяющие их биологическую доступность. К сожалению, сложности пробоотбора, химические превращения и легкость загрязнения небольших по объему проб в процессе отбора, хранения и анализа препятствуют

получению достоверной информации о характеристиках элементов в аэрозолях. Тем не менее, С. Линдберг и Р. Харрисс [59] с вертолета взяли пробы аэрозолей из центральной части факела на расстоянии 250 м и 7 км по направлению ветра от электростанции, сжигающей уголь. В качестве контроля были взяты пробы золы и окружающего воздуха в 33 км от электростанции. Анализ показал, что при стабильном состоянии атмосферы, на расстоянии до 7 км от трубы содержание в воздухе кадмия и цинка в 10–50 раз превышало соответствующие показатели контрольных проб. Концентрации растворимых соединений кадмия, марганца, свинца и цинка в аэрозолях были всегда выше, чем в золе, причем растворимость увеличивалась с приближением к отметке 7 км. Здесь наибольшей растворимости достигали самые мелкие частицы (менее 0,14 мкм). Основным фактором повышения растворимости, вероятно, является конденсация паров, в результате которой образуется очень тонкая легкорастворимая оболочка, обволакивающая самые мелкие частицы; этому способствует и относительно высокое соотношение величин поверхности и объема частиц.

Микрохимические и микрофизические процессы, происходящие в ходе переноса и вымывания аэрозолей, до сих пор изучены еще недостаточно, однако увеличение растворимости следовых элементов по мере уменьшения размеров частиц – явление общее. Поскольку следовые элементы обычно ассоциированы в атмосфере с частицами с медианным значением аэродинамического диаметра около 0,2–2,0 мкм (что соответствует моде по концентрациям частиц [60–63]), обогащение атмосферы растворимыми соединениями элементов в виде частиц означает, что после осаждения на влажные поверхности эти элементы станут доступными для живых организмов в водных и наземных экосистемах.

В регионах с умеренным климатом атмосферные осадки (дождь или снег) обычно рассматриваются как основной механизм выведения поллютантов из атмосферы. Атмосферные частицы могут выступать в качестве центров конденсации в облачных каплях, когда при охлаждении массы насыщенного влагой воздуха возникает пересыщенный водяной пар. Облачные капли являются первой стадией образования более крупных капель, затем выпадающих в виде осадков. Этот способ выведения называется облачным вымыванием, или вымыванием дождем; перед этим захват загрязняющих веществ из атмосферы облачными каплями происходит путем диффузии. В районах умеренного климата холодные облака захватывают большую часть поллютантов; пусковым механизмом выпадения осадков является образование в верхней части облака кристаллов льда, которые начинают быстро падать и увеличиваются до размера дождевых капель.

Так как облака обычно находятся достаточно высоко над поверхностью земли, атмосфера достаточно эффективно очищается струями дождя, особенно от смеси поллютантов, ассоциированных с частицами, переносимыми на большие расстояния. Однако из многих облаков дождь не выпадает, капли воды испаряются, возвращая и твердые, и растворенные загрязнители обратно в атмосферу. Возможно, что частицы аэрозолей и молекулы воды в атмосфере претерпевают до 10 циклов испарения и конденсации внутри облаков прежде чем попадут с дождевыми каплями на землю.

Загрязняющие вещества из слоев атмосферы, расположенных ниже дождевых облаков, могут быть выведены и за счет действия другого механизма, называемого подоблачным вымыванием. При этом капли дождя или кристаллы снега сталкиваются с загрязнителями, захватывают их и доставляют непосредственно на землю. Так как плотность дождевых капель относительно невелика, так же как и время их контакта с загрязнителями, этот способ выведения поллютантов эффективен только в районах с высокими концентрациями загрязнителей и значительным количеством осадков.

Относительный вклад процессов облачного и подоблачного вымывания в общее содержание следовых элементов в осадках можно установить, определяя концентрации отдельных элементов в ходе всего процесса выпадения дождя. Если преобладает подоблачное вымывание, то содержание элементов будет очень высоким в начале дождя, а к концу его будет резко снижаться. Поэтому показатели статистической значимости обратной корреляции концентрации элементов и количества дождя могут служить индексом вклада подоблачного вымывания [62].

В большей части работ, посвященных изучению химизма осадков, обсуждаются и кислотные выпадения; в состав неорганических компонентов, наиболее часто обнаруживаемых при анализе проб атмосферной влаги, входят катионы (например, H^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+) и анионы (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , Br^-), которые вместе обычно составляют более 99% всех ионов в дождевой воде. В последние годы, после начала применения очень чувствительных аналитических методов (таких как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, см. гл.6), было выполнено несколько исследований концентраций микроэлементов в осадках [62-65]. Чаще всего пробы для анализа собирались в постоянно открытые коллекторы (т.е. оценивалось валовое выпадение), но в некоторых случаях удавалось разделить элементы, поступающие путем сухого и мокрого выпадений. В таблице 3.4 представлены данные по валовым концентрациям микроэлементов, установленных как в городских, так и

в отдаленных районах Западной Европы. Высокая вариабельность концентраций свинца, цинка и меди, по-видимому, указывает на повсеместное загрязнение атмосферы этими металлами.

Для того, чтобы установить происхождение элементов, обнаруженных в дождевой воде, – природное или антропогенное – обычно рассчитывают значения коэффициента обогащения (ЕF), используя алюминий или железо в качестве элементов-индикаторов земной коры. В морских и прибрежных обстановках значения ЕF определяются и для морской соли, при этом индикатором служит натрий. Чтобы определить общие источники нескольких следовых элементов и те процессы, с помощью которых происходит их осаждение, часто рассчитывают коэффициенты корреляции как между отдельными элементами, так и между концентрациями элементов и количеством выпадающих осадков. Однако эта процедура сложна, и в большинстве исследований концентрации следовых элементов оказываются очень изменчивыми во времени и в пространстве. Кроме того, данные из одной точки пробоотбора могут отличаться друг от друга на несколько порядков величин в зависимости от количества осадков, направления ветров и других метеорологических факторов. Тем не менее, удалось оценить характер изменения концентраций элементов в процессе одного выпадения [65, 66], и были предложены модели, позволяющие предсказать качество дождевой воды на основании гидрологических данных (например, радарных сведений о количестве осаждаемой воды или наземной показателей дождемеров) [67].

Таблица 3.4.
Средние концентрации следовых элементов (нг/мл) в осадках,
собранных в 1989–90 гг. в городских и отдаленных районах
Европы [62–65]

Страна	Район	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Норвегия	Биркенес	0,60	0,11	0,31	1,50	20,0	2,20	0,92	4,40	1,40	10,4
	Кэрватн	0,34	0,05	0,21	0,24	24,5	0,85	0,40	0,27	0,33	1,3
Швеция	Аруп	0,49	0,15	0,17	2,02	47,9	9,75	0,58	3,55	1,61	10,9
	Бредкален	0,13	0,04	0,10	0,50	12,7	2,88	0,18	0,85	0,28	5,0
Франция	Порсподэ	0,16	0,09	0,15	1,88	–	–	0,52	2,34	–	7,8
Северная Ирландия	Лаф Эрн	0,95	0,30	0,40	2,00	35,0	–	1,30	2,65	0,45	13,0
Шотландия	Бэнчори	0,42	0,10	0,40	2,50	43,6	5,65	0,95	3,70	0,75	9,35

Сухое выпадение

Следовые элементы, находящиеся в атмосфере в виде газов или твердых частиц, могут осаждаться на землю и при отсутствии дождя или снега – путем сухого выпадения. Частицы крупных размеров осаждаются под действием гравитационных сил в соответствии с законом Стокса (см. рис. 3.1). Например, интенсивное гравитационное осаждение пыли имеет место вокруг цементных заводов, а также горных выработок, металлургических и плавильных заводов. Однако и газообразные соединения элементов, и очень мелкодисперсные частицы также осаждаются на поверхность в результате процессов сухого выпадения.

Самый нижний слой атмосферы, примыкающий к поверхности земли и растений, представляет собой очень тонкий слой воздуха толщиной несколько десятков микрон (фиксированный, или ламинарный слой). Вследствие химических реакций и броуновского движения газы и частицы попадают из этого тонкого слоя на подстилающий слой почвы или поверхность растений. Турбулентные движения воздуха в расположенном выше слое перемешивания перемещают вниз новые количества частиц, так что содержание загрязняющих веществ в фиксированном слое воздуха сохраняется почти постоянным. Этот поток газов и частиц из турбулентной атмосферы в фиксированный слой и на подстилающие поверхности и представляет собой процесс сухого выпадения. Он зависит от реактивности поллютантов и существенно усиливается, если осаждение происходит на водную или просто влажную поверхность.

Обычно предполагается, что интенсивность осаждения элементов пропорциональна их концентрациям в ближайшем к поверхности слое воздуха, а коэффициент пропорциональности (также называемый скоростью осаждения) [68] определяется как отношение интенсивности осаждения к концентрации элемента в пограничном слое на некоторой стандартной высоте над землей. Однако значение скорости осаждения зависит от многих факторов: типа поллютанта, характеристик поверхности, на которую происходит осаждение (земля, океан, снег, листья растений разной формы и влажности), атмосферных условий (ветер, турбулентность, температура и т.д.). Даже для скорости осаждения разных химических форм одного и того же элемента могут быть получены весьма разные значения. Тем не менее, для расчетов суммарного выпадения частиц из воздуха используют модели, в которых значения скорости осаждения обычно составляют около 0,5 см в секунду.

Среди способов выведения и циркуляции поллютантов сухие выпадения являются основным путем освобождения атмосферы от многих газов [69], хотя воспринимающие поверхности иногда могут быть насыщены реактивными газами (например, SO_2) и продуктами их взаимодействий, что препятствует дальнейшему осаждению. Что касается аэрозолей, то для них влажное и сухое выведение из атмосферы более или менее равнозначны и тоже зависят от метеорологических условий и характеристик подстилающей поверхностей [70]. В целом, и в городских, и в отдаленных районах, для которых характерно большое количество осадков, основное выпадение элементов происходит вместе с дождями, тогда как процессы сухого выпадения – седиментация, импакция и абсорбция – могут преобладать в условиях сильного загрязнения и в течение сухих периодов [71].

Оценка потоков сухих выпадений остается достаточно трудной задачей, несмотря на то, что в последнее время методы анализа поверхностей и микрометеорологических условий стали значительно более совершенными. Не существует ни общепринятой технологии, ни стандартных подходов для отбора проб и анализа сухих выпадений. Большая часть имеющихся данных была рассчитана на основании определения потоков следовых элементов в аэрозолях при оседании их на инертные или суррогатные поверхности. Зная концентрации элементов в осажденном аэрозоле, поток сухого выпадения можно оценить по значению скорости осаждения, вычисленной по конкретным метеорологическим данным или с помощью моделей. Однако в широкомасштабных исследованиях бывает очень сложно соотнести данные для искусственных и естественных поверхностей. Кроме того, оценки с использованием инертных и суррогатных поверхностей пригодны прежде всего для самой крупной фракции атмосферных частиц, тогда как расчеты скорости осаждения по микрометеорологическим показателям к крупным частицам с полной достоверностью относить нельзя, так как эти частицы участвуют также и в процессах седиментации. Как отмечают Т. Холсен и К. Нолл [72], самые распространенные данные из моделей сухого выпадения рассчитаны с использованием средних значений концентраций частиц и средних показателей скорости осаждения и поэтому недооценивают вклад крупных частиц (то есть тех, которые определяют поток сухого выпадения вследствие высокой скорости осаждения). Для того, чтобы результаты были ближе к реальности, необходимо применять такие методики расчетов, которые учитывали бы распределение частиц по размеру и позволяли оценивать скорости осаждения частиц каждого размерного класса. В этом случае, как это сделали Х. Мэйн и С. Фридлендер [73], общую величину потока сухого

выпадения можно определить путем суммирования величин, полученных для каждой гранулометрической фракции.

Пространственно-временные тренды в глобальных процессах атмосферного выпадения микроэлементов

Оценки естественных уровней следовых элементов очень важны в исследованиях окружающей среды, поскольку они позволяют определить степень ее загрязнения. Естественные уровни следовых элементов для отдаленных районов часто определяются косвенно; однако из-за перемешивания и дальнего переноса воздушных масс такой подход оказывается неадекватным, по крайней мере для большинства элементов в Северном полушарии. Косвенные оценки естественного состава атмосферы получают в результате анализа кернов снега и льда, колонок озерных отложений и торфа. В течение последних 10 лет эти материалы широко использовались для того, чтобы определить, какие изменения в составе атмосферы были обусловлены развитием промышленного производства, энергетических и ядерных предприятий [74-77].

Хронологию стратиграфических колонок для последних десятилетий можно определять, изучая присутствующие в них пыльцу, химические соединения и радионуклиды, происхождение которых связано с развитием новых отраслей сельского хозяйства, промышленности и ядерными испытаниями. Продукты расщепления, например ^{137}Cs , впервые появились в большом количестве в 1950-е годы (после испытания на атолле Эниветок в западной части Тихого океана), а для датирования более ранних периодов используются показатели природных уровней изотопа свинца ^{210}Pb и его «родительского» изотопа ^{226}Ra в образцах торфа. Почва тоже содержит изотоп радия ^{226}Ra . Отсюда изотоп ^{222}Ra постоянно поступает в атмосферу, где распадается (период полураспада составляет 3,8 дня) с образованием изотопа свинца ^{210}Pb . Таким образом, существует постоянный приток этого изотопа свинца, и превышение его над тем его количеством, которое образует равновесие с изотопом ^{226}Ra , также используется для датирования слоев, причем удается получать разрешение точнее 10 лет. Метод радиоуглеродного датирования обычно имеет разрешающую способность около 1% и применение его ограничено интервалом последних 40 тыс. лет. Датирование материалов, относящихся по возрасту к остальным отрезкам четвертичного периода, можно осуществлять с помощью других изотопных методов, например, калий-аргонового для вулканических пород или метода учета со-

отношений разных изотопов уранового ряда в морских отложениях [74]. Для получения наиболее надежных результатов по возможности используют два и более методов датировки.

Хорошо известно, что годовые кольца деревьев можно использовать для определения возраста древесины, и что толщина этих колец зависит от погодных условий. И хотя такие датировки весьма точны, годовые кольца деревьев могут оказаться неудобным объектом при ретроспективном изучении картины загрязнения следовыми элементами (см. главу 10). Однако изучение колец весьма полезно для оценки изменения соотношений изотопов углерода в составе CO_2 , поскольку показатели $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ отражают те пропорции изотопов углерода, которые имели место в атмосфере тогда, когда протекал фотосинтез.

Снег является очень эффективным средством выведения поллютантов из атмосферы; время снегопада легко устанавливается по метеорологическим сведениям, а пробы легко собирать. Кроме того, концентрации вредных веществ в атмосфере зимой выше, а холодная погода и незначительная солнечная радиация способствуют выпадению химических веществ без вступления их в какие-либо реакции. По-видимому, слои снега и льда в центральных районах Антарктики и Гренландии представляют самый надежный материал, позволяющий реконструировать прошлые, в том числе и относительно недавние изменения состава атмосферы. В этих районах снег обычно не тает, и отложения его формируются последовательно, так что слои льда сохраняют уникальную информацию о температурах прошлого (запечатленную в виде изотопного состава молекул воды), а также о том, какие растворимые и нерастворимые аэрозоли оседали здесь в процессе сухих или мокрых (со снегом) выпадений. Более того, со временем слои снега погружаются внутрь ледовой толщи и уплотняются, постепенно превращаясь в твердый лед, но при этом сохраняются мелкие пузырьки, заключающие в себе пробы (порядка 10 мл на 100 г льда) того воздуха, который составлял атмосферу соответствующего времени. Таким образом, высверливая керны льда в таких районах и изучая состав льда и газов внутри воздушных пузырьков, можно получить достоверную информацию об изменениях состава газов в атмосфере и представление об изменениях климата соответствующего отрезка времени. Информация за самый длительный промежуток времени (160 тыс. лет) получена из керна с полярной станции Восток (восточная Антарктика) [78], и по ней построена непрерывная кривая дейтерия, охватывающая два периода относительного потепления и разделяющий их ледниковый период. Кроме того, по этим данным впервые было показано, что изменения

температурной кривой очень тесно связаны с кривыми палеоконцентраций углекислого газа и метана (основных парниковых газов). Эти газы, образующиеся в результате биологической активности над поверхностью континентов и морей, вместе с пылью, морскими аэрозолями, разнообразными смесями газов и твердых частиц, выбрасываемыми при извержениях вулканов, в очень малых количествах (обычно менее 100 нг на 1 г льда) также включаются в состав полярных льдов. Поскольку вулканы могут выбрасывать большие количества веществ непосредственно в стратосферу, отложения этих веществ вместе со снегом на полюсе могут служить надежными маркерами для датировки проб льда в тех случаях, когда известны даты извержений. Однако наибольшими возможностями при датировании кернов льда обладает метод учета сезонных колебаний стабильных изотопов в молекулах воды, а также в составе нитратов, кислот, морских натриевых солей и прочих химических соединений. Ошибка этого метода составляет всего около 3 лет на каждую тысячу лет [79]. Однако метод нельзя использовать в тех районах, где выпадает мало снега, например, в центральных районах Антарктиды, где годовое количество осадков очень низко (обычно менее 10 г на 1 см² в год), а сильные ветры не дают снегу задержаться на месте. Поэтому возраст глубинных ледяных кернов из Антарктиды оценивали с помощью моделей, подразумевающих устойчивое состояние ледников. Например, модель, применявшаяся к керну со станции Восток, предусматривала временную шкалу с неопределенностью порядка 15 тыс. лет в пределах 160 тыс. лет.

При изучении снегов Антарктики не обнаружено признаков повышенного содержания нитратов или сульфатов вследствие того, что время их пребывания в атмосфере достаточно коротко и потому обмена между полушариями ограничены. Однако содержание этих веществ в снегах Гренландии за последние сто лет выросло в 2 и 3 раза, соответственно [80]. Поскольку около 90% антропогенных выбросов следовых элементов в атмосферу происходит в Северном полушарии, а характер их распространения и время пребывания в атмосфере вполне сравнимы с соответствующими характеристиками диоксида серы и окислов азота, в Гренландии можно ожидать заметного увеличения концентраций этих веществ. К сожалению, до 1990-х годов значительная часть данных о количестве металлов в снеге и льдах полюсов, по видимому, искажена из-за очень низкого содержания следовых элементов и практической невозможности исключить посторонние загрязнения проб [80]. Однако в 1969 г. М. Мурозуми с сотрудниками [81] обнаружили, что за период времени с начала развития промышленности и до 1960-х содержание свинца в пробах снега и льда

из Гренландии выросло более чем в 100 раз, и соответствующее увеличение отмечено также в соотношениях количеств свинцовой и силикатной пыли. Отсюда было сделано заключение, что в более ранние времена свинец поступал в тропосферу Северного полушария из почвенной пыли, тогда как сейчас свыше 99% металла в воздухе – это следствие человеческой деятельности. Напротив, исследования 1970-х годов не смогли точно определить содержание свинца в снегах Гренландии; разброс полученных значений составлял от десятков до 2000 пикограмм свинца на 1 г снега. В результате было поставлено под сомнение утверждение о том, что содержание свинца выросло в 100 раз только за счет антропогенных выбросов; стали говорить о том, что свою роль в этом сыграли и многие природные источники (вулканы, растительность, горные породы) и процессы (например, механизмы обогащения свинцом морских брызг или капель осадков). Тем не менее, картина временной динамики и уровень природного содержания свинца во льдах Гренландии, полученные М. Мурузуми с соавторами после 1980 г., стали общепринятыми, так как в этих исследованиях широко применялись усовершенствованные методы сверхчистого забора проб, специальные лабораторные и очень чувствительные аналитические методы, такие как лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия (LEAFS) [82].

Содержание элементов в снегах Гренландии и Антарктики показано на рисунке 3.3. Анализ образцов из Антарктики показал, что тропосфера над этим континентом загрязнена меньше, чем над другими районами Земли, причем как природными, так и антропогенными выбросами металлов, хотя обнаруженный здесь свинец вряд ли имеет отношение к деятельности людей [85]. Тем не менее, требуется проведение тщательных дополнительных серий анализов на свинец и другие металлы, так как имеющиеся материалы не показывают никаких явных временных трендов, и, как ни удивительно, показатели для образцов доиндустриального периода часто получаются более высокими, чем для современного снега. В целом расчеты показывают, что большая часть металлов, обнаруженных в снегах Антарктики, происходит, по-видимому, из природных источников.

Естественное содержание свинца, цинка и кадмия в древних льдах Антарктики сильно колебалось в течение последних 150 тысяч лет: оно было высоким около 20 тыс. лет назад (во время последнего ледникового максимума) и очень низким в периоды потеплений, особенно на протяжении голоцена (см. рис. 3.3). Эти флуктуации, по-видимому, можно объяснить за счет большего объема выпадений почвенной и скальной пыли во время более холодных периодов (особенно тогда, когда климат был суше, уровень морей понижался, и дули

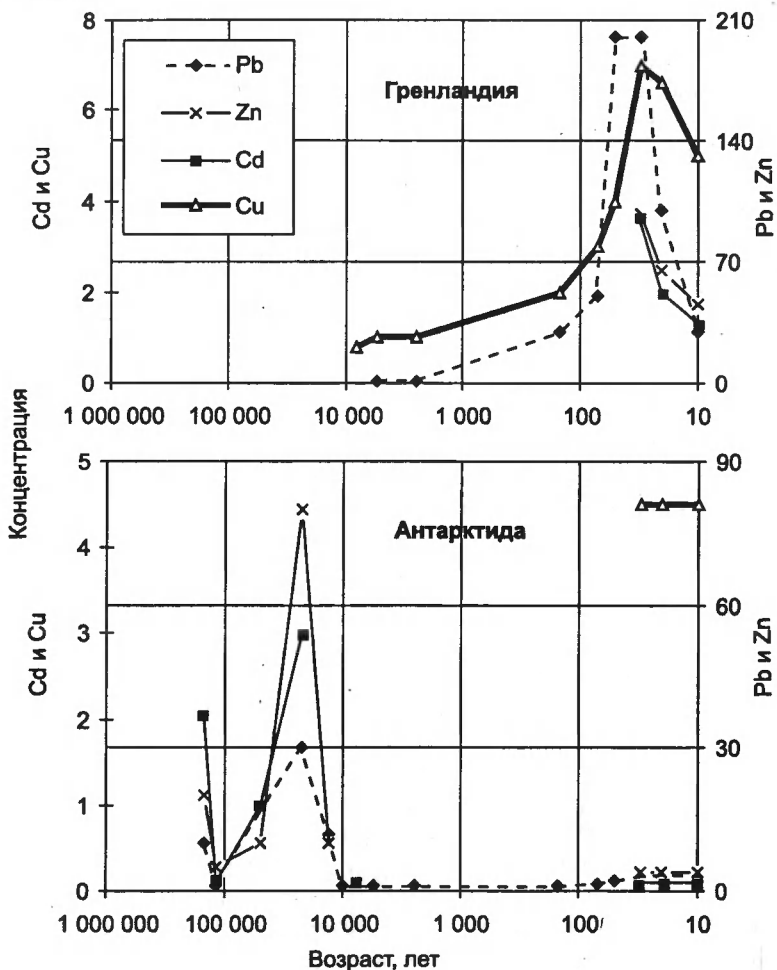


Рис. 3.3. Временные изменения концентраций следовых элементов (нг/г) в снеге и льду Гренландии и Антарктиды, по данным [76–86]

сильные ветры). Напротив, почти все серии материалов по Гренландии соответствуют отрезку времени всего в несколько десятилетий, а тренды длиной в несколько тысяч лет, вплоть до современности, удалось получить лишь для свинца и меди. Изучение озерных отложений [86] показало, что содержание свинца во льдах Гренландии было очень низким (около 1 нг/г) до тех пор, пока не началось загрязнение этим металлом атмосферы во времена Греции и Рима. В се-

редине XVIII века концентрации металла в пробах льда не превышали 10 нг/г, а резкое увеличение показателей началось после Второй мировой войны и продолжалось до середины 1960-х гг. (до ~200 нг/г). После этого показатели упали в 7,5 раз, вероятно, в результате быстрого отказа от использования свинцовых добавок к топливу. Также в результате усилий многих стран, направленных на снижение промышленных выбросов металлов, за последние 20 лет зарегистрировано уменьшение содержания следовых элементов как в тропосфере Северного полушария, так и в образцах снега из Гренландии (рис. 3.3).

В отличие от других металлов, медь, обнаруженная в пробах снега и льда, имеет главным образом природное происхождение. Тем не менее, определение концентраций меди в образцах льдов Гренландии, с возрастом от 7 тыс. лет назад до современных показало, что в Северном полушарии существенное загрязнение медью началось около 2 000 лет назад, совпадая, вероятно, со временем масштабного производства этого металла в Европе и Китае. По существующим оценкам, во времена Рима (около 2 тыс. лет назад) общие объемы производства меди достигали 15 тыс. т в год, а основным производителем была Испания. После падения Римской империи производство этого металла снижалось в течение примерно тысячи лет, и новый рост был отмечен в Средние века (особенно в Китае, Германии и области Фалун в Швеции). После нескольких столетий с низкими показателями производства, эмиссии меди резко выросли в период промышленной революции, особенно в связи с развитием электротехнической промышленности [77].

Приведенные результаты показывают, что датированные серии материалов по пробам кернов льда из Антарктики и Гренландии оказались весьма полезны для изучения истории загрязнения, а также истории производства металлов в древности.

Циркуляция ртути в атмосфере

Ртуть – единственный (кроме брома) элемент, находящийся в жидком состоянии при нормальных показателях температуры и давления. В элементном состоянии ртуть имеет высокое давление пара и в атмосфере присутствует преимущественно в виде паров. Этим облегчается распространение ртути в атмосфере и прямое поглощение ее растениями и животными. В водной среде ртуть легко переходит в токсичное соединение – метилртуть, которая накапливается живыми организмами, причем количество ее нарастает по мере продвижения по пищевым цепям.

Из-за уникального характера поведения в среде и в биологических системах на протяжении ряда десятилетий ртуть рассматривалась как исключительно опасный поллютант. Однако в 1970-е годы использование ртути в промышленном и горном производстве в развитых странах резко снизилось, соответственно уменьшились выбросы металла в атмосферу и с промышленными стоками, что в 1980-е годы привело к снижению интереса к проблемам локальных загрязнений. В последние годы происходит новый подъем интереса к проблемам биогеохимии этого металла в окружающей среде, толчком для которого послужили факты увеличения содержания ртути в тканях рыб, населяющих даже самые отдаленные водоемы Северного полушария [87]. Поскольку не удалось обнаружить связи этой проблемы с какими-либо локальными источниками эмиссии научные интересы сместились с рассмотрения проблем внешней среды районов, подверженных влиянию конкретных источников эмиссии (добыча и переработка киновари, сжигание ископаемых видов топлива, прокаливание отходов, промышленное производство хлора) на проблемы дальнего переноса металла и его глобальной циркуляции. Однако, несмотря на использование новых, более совершенных методов анализа, полученные к настоящему времени сведения о физико-химических формах ртути, встречающихся в природных системах, по-прежнему не позволяют полностью понять пути циркуляции ртути и ее формы.

Чаще всего ртуть представлена в атмосфере в элементарном состоянии (Hg^0). Двухвалентный неорганический ион Hg^{2+} преобладает в гидросфере, сульфид HgS – в литосфере, тогда как метилртуть CH_3Hg^+ , легко соединяющаяся с сульфгидрильными группами, аккумулируется живыми организмами. Эти формы легко переходят друг в друга в природной среде, иногда при участии микроорганизмов (см. гл. 2).

Вдали от источников эмиссии содержание ртути в атмосфере обычно составляет 1–4 нг/м³. Однако в районе экватора воды океанов содержат значительно больше ртути, чем воздух атмосферы над ними; выделяя пары ртути (вырабатываемой живыми организмами), Мировой океан является одним из основных поставщиков этого металла в атмосферу [88]. Над Атлантическим и Тихим океанами концентрации паров ртути в воздухе снижаются от Северного к Южному полушарию, а на одной широте воздух над Атлантикой насыщен парами ртути больше, чем над Тихим океаном (рис. 3.4.), что, по-видимому, можно объяснить меньшими размерами Атлантического океана, а также большим влиянием антропогенных и природных наземных источников эмиссии.

Имеются лишь незначительные сведения о количестве ртути в ледяных кернах из Гренландии и Антарктики. Определение содержания ртути в разных участках керна, взятого на станции Dome C (Центральная Антарктида) показало, что датировке 34 тыс. лет назад соответствовало значение менее 1 нг на 1 г льда, затем в период наибольшего оледенения (от 28 до 18 тыс. лет назад) этот показатель вырос до $2,2 \times 10^{-12}$ г в грамме льда. После 17 тыс. лет назад концентрация ртути постепенно убывала и потом в течение голоцена держалась на одном уровне – менее 0,5 нг/г льда [76]. Анализы обнаружили здесь лишь очень незначительные количества ртути, которая могла происходить из морских солей, пыли почвы и горных пород, или из продуктов деятельности вулканов, так что основным источником появления этого металла в Антарктике, вероятно, служил океан. Существенный прирост во время ледникового периода, как правило, относят за счет усиления биогенной продуктивности морей, а также аридности климата и сильных ветров, которые, по-видимому, усиливали перемещение атмосферных масс в сторону полюса. Такой ход событий отмечается в слоях льда только до времени, соответствующего 3,85 тыс. лет назад, то есть до того времени, когда стало возможным проявление каких-либо антропогенных эмиссий. Однако в 1978 г. были опубликованы данные о том, что в пробе льда с возрастом 800 лет ртути содержалось менее 1 нг/г, тогда как в современных образцах ее уровень вырос до 50 нг/г [89]. К сожалению, есть основания полагать, что эти образцы были загрязнены посторонними примесями либо при отборе проб, либо во время анализа, либо действием какого-то источника эмиссии поблизости. Как бы то ни было, применение метода отбора проб повышенной чистоты и переносного фотоакустического анализатора ртути позволило получить для образцов современного снега Антарктиды весьма низкие показатели (менее 1 нг/г) [90], причем эти низкие значения потом были подтверждены (рис. 3.4) очень низким средним содержанием ртути в атмосферном воздухе над этим районом Антарктики на протяжении трех лет подряд [91].

В Северном полушарии ртути из континентальных и антропогенных источников поступает значительно больше, чем в Южном полушарии, однако цифры, полученные для Гренландии с 1971 по 1978 гг. (десятки и сотни нг/г) все-таки вызывают сомнение. В эти же годы М. Апелквист с соавторами [92] получили показатели содержания ртути от 2 до 15 нг/г, однако и эти цифры не получили подтверждения при изучении исторических трендов для последних трех столетий. Кроме того, данные для снега не соответствуют низким показателям содержания ртути в атмосфере, полученным недавно по

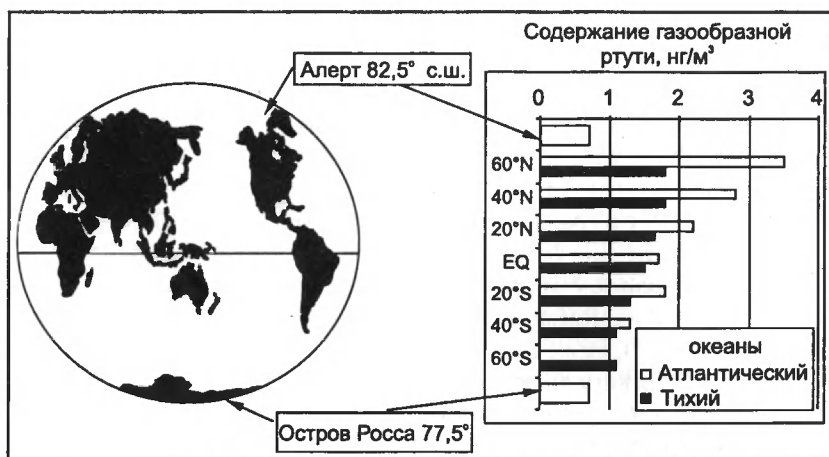


Рис. 3.4. Концентрации газообразной ртути (нг/м^3) в различных районах Атлантического и Тихого океанов, на острове Росса (Антарктика) и в поселке Алерт (Канада), по данным [15, 88, 91, 93, 94]

воздушным пробам, собиравшимся в течение года в Канаде (п. Алерт, 82,5° с.ш.). Таким образом, данные по Гренландии, вероятно, нуждаются в проверке.

Оценки современных антропогенных выбросов ртути позволяют полагать, что на их долю приходится 40–70% от общего ее количества, поступающего ежегодно в атмосферу. Однако масштабы антропогенного влияния на биогеохимические циклы ртути невозможно определить без реальных оценок объемов природных выбросов, как в настоящее время, так и в прошлом. К сожалению, количества ртути, выбрасываемые при извержениях вулканов, а также процессы ее испарения почвами и водой весьма изменчивы как во времени, так и в пространстве. Например, хорошо известно, что почвы выделяют большие количества ртути летом, особенно в самые теплые часы дня, поскольку повышение температуры, вероятно, влияет на абиотические процессы и повышает активность почвенных микроорганизмов.

Большая часть полученных в течение ряда лет данных указывает на прогрессивное нарастание содержания ртути в атмосфере (примерно на 0,5–1%, или 0,010–0,015 нг/м^3 воздуха в год). Это подтверждается также информацией об увеличении количества ртути, полученной при изучении озерных отложений и торфяников в Северной Америке, Канаде и Европе. Есть также другие независимые доказательства: например, увеличение содержания ртути в почвах или в составе металлов, циркулирующих в наземных и водных экосистемах;

проведенное сравнение свежих материалов с теми же видами из старых гербарных или музейных коллекций показало, что за последние сто лет количество ртути выросло в три раза. Как правило, такое увеличение приписывают влиянию антропогенных выбросов, а «до-индустриальные» цифры относят на счет природных источников. Однако такой подход кажется слишком упрощенным. В Северном полушарии масштабное загрязнение ртутью из антропогенных источников началось, вероятно, со времен Римской Империи. Затем, в Средние века ртуть использовалась меньше, до тех пор, пока уже в XVIII веке большие количества ее не потребовались для производства гремучей ртути (фульмината ртути) – детонатора для взрывов, а также при изготовлении зеркал, фетра, термометров, барометров и т.д. Таким образом, концентрации ртути, так же как свинца и меди, в тропосфере над многими, в том числе и отдаленными районами Северного полушария, вероятно, существенно превышали естественный уровень еще за несколько столетий до начала XIX века. Недавнее изучение донных отложений нескольких озер в Канаде показало, что содержание ртути медленно нарастало на протяжении XVI века, более быстро – после 1750 года, и еще быстрее – в течение XX века [96]. Таким образом, уже 2000 лет назад рост антропогенных нагрузок и обусловленное им усиление выпадения ртути, в свою очередь, могли стать причиной более интенсивного выделения этого элемента природными системами.

Отсутствие вековых трендов в колебаниях содержания ртути в атмосфере – не единственный фактор, ограничивающий возможность количественно оценить масштаб влияния человеческой деятельности на циркуляцию ртути в природе. Химические процессы, протекающие в атмосфере с участием ртути, до сих пор изучены очень слабо; есть данные, что при изменении физико-химических характеристик тропосферы района металл может быть представлен в разных видах [60]. Отсюда можно предположить, что количества ртути, переносимые и оседающие в виде твердых частиц, по-видимому, обычно недооценивают, поскольку считается, что в этом состоянии находится лишь незначительная часть общей массы металла, циркулирующего в атмосфере. Хотя размеры твердых частиц могут очень сильно различаться в зависимости от местоположения и даже по дням, последние исследования, проведенные в США для городских и сельских районов, показали, что концентрации ртути в виде твердых частиц размером более 2,5 мкм весьма близки к показателям содержания этого металла в виде паров [97].

Также требует дополнительного изучения вопрос о том, какой вид выпадения, сухой или мокрый, имеет большее значение для

перемещения ртути из атмосферы в наземные экосистемы. Сравнительная результаты анализа мхов и мокрых выпадений, исследователи пришли к заключению, что в холодных условиях северной Норвегии из атмосферных запасов паров ртути в наземные экосистемы через сухие выпадения могут поступать значительно большие количества этого металла, чем считалось ранее [98]. Кроме того, при проведении в штате Теннесси (США) оценок объемов ртути (из аэрозолей и паров), оседающих в виде сухих выпадений на лиственные леса, была установлена чрезвычайная изменчивость этого показателя по отношению к объемам абсолютного поступления ртути. Тем не менее, на протяжении двух лет наблюдения сухие выпадения являлись главным источником поступления ртути для лесов, по крайней мере, летом [99]. Если же учесть тенденцию к всеобщему потеплению на Земле (около 0,5° за последние сто лет), то этот факт может оказаться весьма значимым в плане экологических исследований. Поскольку процессы сухого выпадения паров ртути, как и испарение металла из почвы, в природных условиях прямо связаны с температурой воздуха, можно ожидать прогрессивного увеличения объемов поступления металла из литосферы и атмосферы в живые системы. И хотя большинство модельных расчетов в последнее время предсказывают ежегодное повышение уровней содержания ртути в атмосфере, вполне возможно, что в скором будущем картина может сильно измениться вследствие резкого снижения уровней добычи и применения ртути в течение последних двух десятилетий. Например, исследования, проведенные в Скандинавии, показали, что суммарные концентрации ртути в воздухе и в составе осадков в 1990 г. снизились по сравнению с 1980 г. [100].

Заключение

Основная проблема, связанная с оценкой роли антропогенного фактора в процессах циркуляции микроэлементов в атмосфере, состоит в том, что весьма сложно установить масштабы и характеристики природных эмиссий. Нет достаточно надежных данных, позволяющих оценить вклад живых организмов и эпизодических извержений вулканов, рассеивания морских брызг и прочих природных источников в глобальные процессы циркуляции элементов. Однако мы изложили в этой главе те немногочисленные недавние и относительно надежные материалы и оценки, которые позволяют создать некоторое общее представление о рассматриваемой проблеме. Напротив, выбросы элементов из антропогенных источников изу-

чались и рассчитывались достаточно точно, при этом были определены типы и количества веществ для отдельных источников и устанавливался материальный баланс.

Возможно, что будущие исследования, проводимые на базе современных методов отбора образцов и высокоточных аналитических методов с привлечением методов моделирования, позволят более детально проанализировать исторические материалы, имеющиеся для полярных и высокоширотных районов. Необходимо лучше понять картину рассеяния элементов в атмосфере, особенности процессов выпадения и влияния на них природных явлений. Тогда станет возможной и более реальная оценка роли этих веществ в общем состоянии загрязнения природной среды и их влияния на функционирующие экосистемы.

Литература

1. Treshow M, ed. *Air Pollution and Plant Life*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984.
2. Van der Leun JC, Tang X, Tevini M. Environmental effects of ozone depletion: 1994 assessment. *Ambio* 1995; 24:138-142.
3. Nriagu JO. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ Pollut* 1988; 50:139-161.
4. Meadows R. Growing pains. *Environ Health Perspect* 1996, 104:146-149.
5. Camuffo D. Acid rain deterioration of monuments: how old is the phenomenon? *Atmos Environ* 1992; 26:241-247.
6. Gillette DG. Concern about atmospheric pollution. In: Treshow M, ed. *Air Pollution and Plant Life*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:7-13.
7. Mudd JB, Kozlowski TT. *Responses of Plants to Air Pollution*. New York: Academic Press, 1975.
8. Levitt J. *Responses of Plants to Environmental Stresses*. New York: Academic Press, 1980.
9. Dässler H-G, Börtitz S, eds. *Air Pollution and its Influence on Vegetation*. Dordrecht: DRW-JUNK Publ., 1988.
10. Treshow MT, Anderson FK, eds. *Plant Stress from Air Pollution*. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.
11. Pasquill F. *Atmospheric Diffusion*. Chichester: Ellis Harwood Ltd., 1974.
12. Harris CJ, ed. *Mathematical Modelling of Turbulent Diffusion in the Environment*. London: Academic Press, 1979.
13. Warneck P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. New York: Academic Press, 1988.
14. Chanin ML, ed. *The Role of the Stratosphere in Global Change*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
15. Slemr F, Langer E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* 1992; 355:434-437.

16. Schidlowski M. The atmosphere. In: Hutzinger O, ed. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 1. The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. Berlin: Springer-Verlag, 1980:1-16.
17. Davidson CI, Santhanam S, Fortmann RC et al. Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmos Environ*: 1985, 19:2065-2081.
18. Priest P, Navarre JL, Ronneau C. Elemental background concentration in the atmosphere of an industrialized country. *Atmos Environ* 1981; 15:1325-1336.
19. Bretshneider B, Furfürst J. *Air Pollution Control Technology*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
20. Pacyna JM, Ottar B. Transport and chemical composition of the summer aerosol in the Norwegian Arctic. *Atmos Environ* 1985; 19:2109-2120.
21. Rojas CM, Figueroa L, Janssens KM et al. The elemental composition of airborne particulate matter in the Atacama Desert, Chile. *Sci Total Environ* 1990; 91:251-267.
22. Davidson CI, Goold WD, Mathison TP et al. Airborne trace elements in Great Smoky Mountain, Olympic and Glacier National Parks. *Environ Sci Technol* 1985; 19:27-35.
23. Lee DS, Garland JA, Fox AA. Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmos Environ* 1994; 28:2691-2713.
24. Cunningham WC, Zoller WH. The chemical composition of remote area aerosols. *J Aerosol Sci*: 1981; 12:367-384.
25. Wake CP, Dibb JE, Mayewski PA et al. The chemical composition of aerosols over the eastern Himalayas and Tibetan Plateau during low dust periods. *Atmos Environ* 1994; 28:695-704.
26. Kotra JP, Finnegan DL, Zoller WH et al. El Chichon: composition of the plume gases and particles. *Science* 1983; 222:1018-1021.
27. Fergusson JE. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press, 1990.
28. Artaxo P, Storms H, Bruynseels F et al. The release of organic particulate matter and trace elements by vegetation in the Amazon Basin. *J Geophys Res* 1988; 84:1719-1726.
29. Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 1989; 338:1-3.
30. Kowalczyk GS, Gordon GE, Rheingrover SW. Identification of atmospheric particulate sources in Washington DC, using chemical element balances. *Environ Sci Technol* 1982; 16:79-90.
31. Salomons W. Impact of atmospheric impacts on the hydrospheric trace metal cycle. In: Nriagu JO, Davidson IC, eds. *Toxic Metals in the Atmosphere*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986:410-464.
32. Pacyna JM. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. In: Nriagu JO, Davidson IC, eds. *Toxic Metals in the Atmosphere*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986:33-52.
33. Graedel TE. Atmospheric photochemistry. In: Hutzinger O, ed. *Handbook of Environmental Geochemistry. Vol 2. Reactions and Processes*. Berlin: Springer-Verlag, 1980:107-143.

34. Hutton M, Symon C. The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the UK environment from human activities. *Sci Total Environ* 1986; 57:129-150.
35. Stern AC, Boubel RW, Turner DB et al. *Fundamentals of Air Pollution*. New York: Academic Press, 1984.
36. Wiesburd MI. *Field Operation and Enforcement Manual for Air Pollution Control*. Textbook for the Environmental Protection Agency. Washington: National Technical Information Service, US Dept of Commerce, 1972.
37. Cass GR, Mc Rae GJ. Source-receptor reconciliation of routine air monitoring data for trace metals: an emission inventory assisted approach. *Environ Sci Technol* 1983; 17:129-139.
38. Pacyna JM. Emission factors of atmospheric elements. In: Nriagu JO, Davidson CI, eds. *Toxic Metals in the Atmosphere*. Chichester: John Wiley & Sons, 1986:1-32.
39. Smith JC, Ferguson TL, Carson BL. Metals in new and used petroleum products and by-products. Quantities and consequences. In: Yen TF, ed. *The Role of Trace Metals in Petroleum*. Ann Arbor: Ann Arbor Sci Publ., 1975:123-148.
40. Singh JJ, Deepak A, eds. *Environmental and Climatic Impact of Coal Utilization*. New York: Academic Press, 1980.
41. Huntzicker JJ, Friedlander SK, Davidson CI. Material balance for automobile emitted lead in Los Angeles basin. *Environ Sci Technol* 1975; 9:448-457.
42. Russel Jones R. The contribution of petrol lead to blood lead via air dust and food. *Atmos Environ* 1983; 17:2367-2370.
43. Anest JL. Trends in the blood lead levels of the US population: the second National Health And Nutrition Examination Survey (NHANES II) 1976-1980. In: Rutter M, Russel Jones R, eds. *Lead Versus Health*. Chichester: John Wiley & Sons, 1983:33-58.
44. Elwood PC. The source of lead in blood: a critical review. *Sci Total Environ* 1986; 52:1-23.
45. Finkelman J. Phasing out leaded gasoline will not end lead poisoning in developing countries. *Environ Health Perspect* 1996; 104:10-11.
46. Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA et al. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ Sci Technol* 1993; 27:636-651.
47. Medlin J. MTBE: the headache of cleaner air. *Environ Health Perspect* 1995; 103:666-670.
48. Helmers E. Elements accompanying platinum emitted from automobile catalysts. *Chemosphere* 1996; 33:405-419.
49. Lowenthal DH, Zielinska B, Chow JC et al. Characterization of heavy-duty diesel vehicle emissions. *Atmos Environ* 1994; 28:731-743.
50. Monaci F, Bargagli R. Barium and other trace elements as indicators of vehicle emission. *Water Air Soil Pollut* 1997; 100:89-98.
51. Andreae MO, Asami T, Bertine KK et al. Changing biogeochemical cycle. In: Nriagu JO, ed. *Changing Metal Cycles and Human Health*. Berlin: Springer-Verlag, 1984:359-373

52. Loppi S, Bargagli R. Lichen biomonitoring of trace elements in a geothermal area (central Italy). *Water Air Soil Pollut* 1996; 88:177-187.
53. Bargagli R, Cateni D, Nelli L et al. Environmental impact of trace element emissions from geothermal power plants. *Arch Environ Contam Toxicol* 1997; 33:172-181.
54. Fisher BEA. A review of the process and models of long-range transport of air pollutants. *Atmos Environ* 1983; 17:1865-1880
55. Griffiths RF. Aspects of dispersion of pollutants into the atmosphere. *Sci Prog Oxf* 1984; 69:157-176
56. Robinson E. Dispersion and fate of atmospheric pollutants. In: Treshow M, ed. *Air Pollution and Plant Life*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:15-37.
57. OECD. The OECD Programme on Long-Range Transport of Air Pollutants: Measurements and Findings. Paris: Organization for Economic Cooperation and Development, 1977.
58. Ottar B, Dovland M, Semb A. Long range transport of air pollutants and acid precipitation. In: Treshow M, ed. *Air Pollution and Plant Life*. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:39-71.
59. Lindberg SE, Harriss RC. Trace metal solubility in aerosols produced by coal combustion. In: Singh JJ, Deepak A, eds. *Environmental and Climatic Impact of Coal Utilization*. New York: Academic Press 1980, 589-606.
60. Lindberg SE, Harriss RC. Water and acid soluble trace metal in atmospheric particles. *J Geophys Res* 1983; 88:5091-5100.
61. Winchester JW. Inorganic and organic gaseous air pollution. In: Pichett E, ed. *Atmospheric Pollution*. New York: Hemisphere, 1987:59-68.
62. Poissant L, Schmit J-P, Beron P. Trace inorganics in rainfall in the Montreal Island. *Atmos Environ* 1994; 28:339-346.
63. Galloway JN, Thornton FR, Norton SA et al. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos Environ* 1982; 16:1677-1700.
64. Chester R, Bradshaw GF, Ottley CJ et al. The atmospheric distribution of trace metals, trace organic and nitrogen species over the North Sea. *Phil Trans R Soc Lond* 1993; 343:543-556.
65. Berg T, Ruyset O, Steinnes E. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990), measured by ICP-MS. *Atmos Environ* 1994; 28:3519-3536.
66. Lim B, Jickells TD, Davies TD. Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmos Environ* 1991; 25:745-762.
67. Poissant L, Béron P. Parametrized rainwater quality model in urban environment. *Atmos Environ* 1994; 28:305-310.
68. Chamberlain AC. Aspects of the deposition of radioactive and other gases and particles. *Int J Air Pollut* 1960; 3:63-88.
69. Bennett BG. Modeling exposure routes of trace metals from sources to man. In: Nriagu JO, ed. *Changing Metal Cycles and Human Health*. Berlin: Springer-Verlag, 1984:345-356.
70. Husar RB, Patterson DE, Husar AJ et al. Sulfur budget of a power-plant plume. *Atmos Environ* 1978; 12:549-568.

71. Guieu C, Martin JM, Thomas AJ et al. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions. Total concentrations, partitioning and fluxes. *Mar Poll Bull* 1991; 22:176-183.

72. Holsen TH, Noll KE. Dry deposition and atmospheric particles: application of current models to ambient data. *Environ Sci Technol* 1992; 26:1807-1814.

73. Main HF, Friedlander SK. Dry deposition of atmospheric aerosols by dual tracer method. I. Areas source. *Atmos Environ* 1990; 24:103-108.

74. Hahn JH, Garrels RM, Goldberg ED et al. Changes in atmospheric composition. In: Goldberg ED, ed. *Atmospheric Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1982:181-198.

75. Schell WR. Deposited atmospheric chemicals. A mountain top peat bog in Pennsylvania provides a record dating to 1800. *Environ Sci Technol* 1986; 20:847-853.

76. Vandal GM, Fitzgerald WF, Boutron CF et al. Variations in mercury deposition to Antarctic over the past 34,000 years. *Nature* 1993; 362:621-623.

77. Hong S, Candelone J-P, Patterson CC et al. History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 1996; 272:246-249.

78. Lorius C, Raisbeck G, Jouzel J et al. Long-term environmental records from Antarctic ice cores. In: Oeschger M, Langway CC Jr, eds. *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*. Chichester: John Wiley & Sons, 1989:343-361.

79. Hammer CU. The history of atmospheric composition as recorded in ice sheets. In: Goldberg ED, ed. *Atmospheric Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1982:119-134.

80. Wolff E. The influence of global and local atmospheric pollution on the chemistry of Antarctic snow and ice. *Mar Pollut Bull* 1992; 25:274-280.

81. Murozumi M, Chow TJ, Patterson CC. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim Cosmochim Acta* 1969; 33:1247-1294.

82. Boutron CF, Gurlach U, Candelone JP et al. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* 1991; 353:153-156.

83. Boutron CF, Patterson CC. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene Transition. *Nature* 1986; 323:222-225.

84. Wolff EW. Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice. *Antar Sci* 1990; 2:189-205.

85. Boutron CF, Patterson CC. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *J Geophys Res* 1987; 92:8454-8464.

86. Renberg I, Persson MW, Emteryd O. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* 1994; 368:323-326.

87. Hekanson L, Nilsson E, Andersson T. Mercury in fish in Swedish lakes. *Environ Pollut* 1988; 49:145-162.

88. Fitzgerald WF. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:245-254.

89. Murozumi M, Nakamura S, Yoshida Y. Chemical constituents in the surface snow in Mizuho Plateau. *Mem Nat Inst Polar Res* 1978; 7:255-263.

90. Dick AL, Sheppard DS, Patterson JE. Mercury content of Antarctic surface snow: initial results. *Atmos Environ* 1990; 24:973-978.

91. de Mora SJ, Patterson JE, Bibby DM. Baseline atmospheric mercury studies at Ross Island, Antarctica. *Antar Sci* 1993; 5:323-326.

92. Appelquist M, Jensen KO, Sevel T et al. Mercury in the Greenland ice-sheet. *Nature* 1978; 273:657-659.

93. Schroeder WH, Ebinghaus R, Shoeib M et al. Atmospheric mercury measurements in the northern hemisphere from 56° to 82.5° N latitude. *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:1217-1226.

94. Ebinghaus R, Kock HH, Jennings SG et al. Measurements of atmospheric mercury concentrations in northwestern and central Europe. Comparison of experimental data and model results. *Atmos Environ* 1995; 29:3333-3344.

95. Gill GA, Guentzel JL, Landing WM et al. Total gaseous mercury measurement in Florida: the FAMS Project (1992-1994). *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:235-244.

96. Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck BN et al. Current and historical inputs of mercury to high-latitude lakes in Canada and to Hudson Bay. *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:603-610.

97. Keeler G, Glinsorn G, Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transport, transformation and sources. *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:159-168.

98. Steinnes E, Andersson EM. Atmospheric deposition of mercury in Norway: temporal and spatial trends. *Water Air Soil Pollut* 1991; 56:391-404.

99. Lindberg SE, Turner RR, Meyers TP et al. Atmospheric concentrations and deposition of Hg to a deciduous forest at Walker Branch watershed, Tennessee, USA. *Water Air Soil Pollut* 1991; 56:577-594.

100. Iverfeldt E, Munthe J, Brosset C et al. Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water Air Soil Pollut* 1995; 80:227-233.

РАСТЕНИЯ КАК БИОМОНИТОРЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Введение

Для узаконивания максимально допустимых концентраций некоторых поллютантов, а также развития и улучшения стратегии природопользования и защиты окружающей среды в большинстве стран введены стандарты чистоты воздуха. Эти стандарты обычно основаны на известных связях между дозой поллютанта (т.е. концентрацией, умноженной на продолжительность экспозиции) и его влиянием на организмы. Как правило, концентрации поллютантов измеряются физико-химическими методами с помощью сложных полуавтоматизированных или полностью автоматизированных приборов. Постоянные измерения на стационарных пунктах (часто составляющих сеть мониторинга), а также динамические измерения с помощью передвижного оборудования позволяют оценить уровни и перемещение поллютантов в атмосфере. Эти измерения используются для выявления превышения концентраций атмосферных загрязнителей и контроля эффективности мер, направленных на уменьшение загрязнения воздуха.

Однако большинство элементов присутствуют в атмосфере в очень низких концентрациях и редко принимаются во внимание в системах мониторинга. Кроме того, физико-химические методы и многие модели не обеспечивают надежной оценки поступления элементов путем сухого выпадения. Более того, аналитические оценки обычно не позволяют определить биологические результаты синергических взаимодействий между металлами или результаты хронического воздействия малых доз.

В этой главе будут рассмотрены возможности использования растений для получения надежной информации о выпадении следовых элементов на большой площади за короткий промежуток времени и при сравнительно небольших финансовых затратах. При этом методы отбора проб таковы, что высокая пространственно-временная плотность данных компенсирует свойственную растениям (как и всем биологическим объектам) высокую внутреннюю вариабельность.

В результате могут быть получены карты загрязнения для больших и/или отдаленных районов, где уровни выпадения микроэлементов неизвестны и не могут быть оценены с использованием инструментальных методов.

В настоящее время биоиндикаторы используются исследователями в нескольких областях науки. К сожалению, некоторые ученые делают неудовлетворительный выбор в их подходе к биомониторингу, опираясь на личный опыт или имеющееся аналитическое оборудование, а не на научную проблему, которую надо решить. Результаты многих исследований либо косвенные, либо описательные, а потому не удовлетворяют требованиям законодательства, а также не снижают беспокойства общественности по поводу состояния окружающей среды. В связи с этим потенциал применения растений для биомониторинга часто недооценивается. Довольно распространено мнение, что интерпретация результатов биомониторинга весьма субъективна, в то время как данные химического мониторинга объективны и надежны. Однако биологические и физико-химические методы мониторинга могут и должны применяться вместе, дополняя друг друга и обеспечивая оценку биологического эффекта точно измеренных доз атмосферных загрязнителей.

В последние годы по результатам лабораторных экспериментов дана оценка пригодности для биоиндикации многих видов растений. Однако в природе растения подвергаются действию множества экологических факторов и комбинации многих поллютантов, которые не могут быть воспроизведены в лабораторном эксперименте. Поэтому одни виды растений могут быть пригодны для биомониторинга только в экспериментах, а другие могут также быть использованы в полевых условиях. В дальнейшем мы будем рассматривать в основном последние.

Действие большинства широко распространенных поллютантов (диоксид серы, оксиды азота, фтор, этилен и фотооксиданты), которые являются фитотоксичными и вызывают макроскопические симптомы поражения растений (чувствительный биомониторинг), описано в огромном количестве публикаций [1-5]. В то же время, действие микроэлементов анализируется в основном на биохимическом и физиологическом уровнях, и большинство исследований посвящены накоплению микроэлементов в тканях устойчивых видов растений (аккумулятивный биомониторинг).

Определение биомониторов

Биологическими индикаторами, или биоиндикаторами, обычно называют растения, которые обнаруживают симптомы поражения при действии на них фитотоксичных доз поллютантов. Чувствительность к разным атмосферным загрязнителям доказана для многих видов растений. Однако природа этой чувствительности и соответственно возможности ее использования весьма разнообразны. В научной литературе термины «биоиндикатор» (организм, который дает информацию о качестве окружающей среды) и «биомонитор» (организм, который дает количественную информацию о качестве окружающей среды) используются отдельно, хотя некоторые организмы могут служить и биоиндикаторами, и биомониторами. Например, богатая эпифитная лишенофлора в целом является индикатором «хорошего» качества среды. В сильно загрязненных районах лишайники полностью отсутствуют (формируется лишайниковая пустыня) [6]. Если расположить некоторое количество пробных площадей вдоль градиента загрязнения, встречаемость отдельных видов (или темпы роста, концентрация хлорофилла, фертильность) или общее количество видов будет увеличиваться по мере улучшения качества воздуха. Поэтому, кроме качественной информации о состоянии среды (биоиндикации), лишайники могут в определенной степени дать ее количественную оценку. Следовательно, эти организмы являются также чувствительными биомониторами качества воздуха.

Таким образом, предпочтительно дифференцировать биоиндикацию и биомониторинг на основе применяемой методологии. Биоиндикация является результатом исследований, основанных на единичном наборе данных, или исследований, выполненных через нерегулярные промежутки времени. Количественные или полуколичественные оценки поражения растений или их химического состава, основанные на непрерывных или полунепрерывных наблюдениях в пространственно-временных рядах, являются биомониторингом. Таким образом, согласно Р. Уиттигу [7], различия между биоиндикацией и биомониторингом могут быть обозначены как различия между фотографией и фильмом.

Чувствительные или аккумулирующие растения, которые обеспечивают количественную или полуколичественную информацию о пространственно-временных изменениях загрязнения, называют биомониторами. Иногда загрязнение окружающей среды не вызывает видимых поражений живых организмов (например, небольшое выпадение микроэлементов в удаленных районах), и тогда его можно оценить только с помощью измерения концентраций элементов в

растительных тканях, которые аккумулируют металлы в концентрациях, отражающих таковые в атмосфере или почве (аккумулятивные биомониторы).

Биомониторинг с использованием дикорастущих или культивируемых растений называют пассивным. Биомониторинг, основанный на экспонировании аккумулятивных или чувствительных биомониторов в определенных участках в течение определенного времени в стандартизированных условиях, называют активным.

Есть несколько ключевых требований к растениям-биомониторам. Они представлены в таблице 4.1 и вкратце сводятся к следующему:

1) широкое распространение и длительный вегетационный период в исследуемом районе (для пассивного мониторинга) или способность к хорошему росту в стандартизированных условиях (для активного мониторинга);

2) четко выраженные, специфичные и воспроизводимые реакции на определенный поллютант или способность к аккумуляции поллютантов в количествах, отражающих их уровни в воздухе или почве;

3) высокая чувствительность к поллютантам (чтобы эффект можно было диагностировать при низких уровнях загрязнения).

Таким образом, выбор подходящих биомониторов основан на знании их географического распространения (для обеспечения репрезентативных и статистически значимых результатов), генетической однородности и специфичной чувствительности к конкретному поллютанту (или способности к аккумуляции этого поллютанта). Также необходимо рассматривать роль растений в экосистемах и пищевых цепях. В то время как чувствительные биомониторы позволяют распознавать и измерять эффект поллютанта, аккумулятивные биомониторы обеспечивают косвенную количественную оценку концентраций микроэлементов в атмосфере или почве.

Механизмы повреждения растений загрязнителями

Поллютанты могут воздействовать как на структуру, так и на функционирование растений на всех уровнях организации: субклеточном, клеточном, тканевом, уровне органов, организмов, популяционном, на уровне сообществ или экосистем. Соответственно, оценка эффектов требует применения методов из различных дисциплин: физиологии, биохимии, электронной и световой микроскопии, хорологии и фитосоциологии (рис. 4.1).

Реакция растений на поллютанты зависит от типа поллютанта, его концентрации и продолжительности воздействия, а также физиоло-

Таблица 4.1.

Ключевые характеристики видов растений, необходимые для использования в чувствительном и аккумулятивном биомониторинге находящихся в воздухе следовых элементов

Реакции, рассматриваемые для биоиндикации:					
Морфологические изменения (острые или хронические поражения)		Изменения в популяциях и сообществах		Уменьшение биоразнообразия	
					
Изменения жизненности			Изменения функциональных ответов		
					
Ключевые характеристики "хороших индикаторов":					
<ol style="list-style-type: none"> 1) чувствительность к данному поллютанту; 2) широкое распространение в районе исследования; 3) минимальная подвижность; 4) длительный жизненный цикл; 5) генетическая однородность; 6) доступность для элементов в течение всего года; 7) легкость роста и поддержания в стандартизированных условиях; 8) четкий ответ на влияние атмосферных поллютантов; 9) действие поллютантов должно быть легко идентифицируемым и воспроизводимым; 10) специфичность симптомов, вызываемых индивидуальными поллютантами 					
Ключевые характеристики "хороших аккумуляторов":					
<ol style="list-style-type: none"> 1) высокая толерантность к данному поллютанту; 2) способность аккумулировать поллютанты в концентрациях, отражающих таковые в окружающей среде; 3) широкое распространение в районе исследования; 4) минимальная подвижность; 5) длительный жизненный цикл; 6) не должны поглощать вещества из субстрата 					

гического состояния растения, предрасположенности его ассимиляционных органов (например, устьиц) и его специфичной чувствительности к загрязнителям. Однако большинство биоиндикаторов

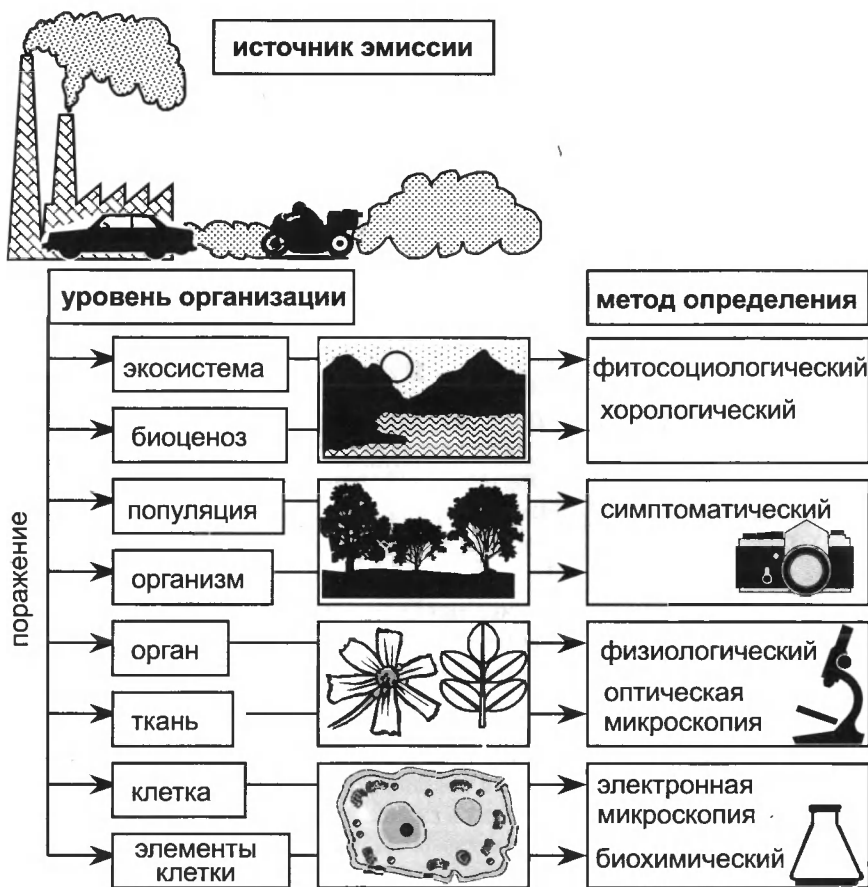


Рис. 4.1. Поражение поллютантами растений на разных уровнях организации

одновременно реагирует на все факторы окружающей среды (метеорологические, эдафические, антропогенные), и выявление вида или разновидности растений, у которых выявлена связь причина–эффект является тяжелой задачей.

Под воздействием загрязнителей у растений обнаруживаются три основные группы симптомов (соответствующие трем типам поражения).

1. Острые поражения. Обычно вызываются действием высоких концентраций поллютантов в течение короткого периода, в результате чего появляются видимые признаки поражения (хлорозы и некрозы листьев, преждевременное опадание листьев и цветков).

2. Хронические поражения. Появляются после длительного воздействия относительно низких концентраций поллютантов, которые обычно приводят к снижению темпов роста, «бронзированию», медленному хлорозу и преждевременному старению.

3. Латентные (скрытые) поражения. Характеризуются отсутствием визуальных признаков и могут быть выявлены только физиологическими, биохимическими или электронномикроскопическими методами.

Поступающие путем мокрого или сухого выпадения поллютанты либо задерживаются на поверхности листьев и других частей растения, либо поступают внутрь организма через листья и/или корни. Последний способ вызывает наиболее сильные симптомы токсичности. Пыль и аэрозоли, содержащие микроэлементы и загрязняющие поверхность листьев, способны вызывать перегрев листьев или уменьшать доступность света и, следовательно, фотосинтез, а также обеспечивают переход поллютантов внутрь листьев и наземные пищевые цепи. Листья растений часто являются прямыми органами-мишенями для атмосферных загрязнителей; кроме того, именно на них обычно наблюдаются симптомы поражения, потому что эти органы более чувствительны к загрязнению, чем цветки, плоды и другие части растения [11].

Одновозрастные листья разных видов растений могут различаться по морфологии кутикулы, слоям воска и количеству ионообменных центров, эктодесм и трихом. Хотя некоторые листья могут перехватывать большое количество частиц из атмосферы, общему поражению ими растительности обычно не придается большого значения, потому что только малая доля микроэлементов обычно проникает через кутикулу [12]. Однако морфологические и другие особенности листьев влияют на удаление прилипших частиц дождем и их стекание (в виде растворов или частиц) на другие листья или на почву (см. главу 10). Таким образом, перенос микроэлементов может различаться у разных растений и имеет важные последствия для поступления элементов в корни растений и перемещение по пищевым цепям. Изучение выпадения элементов у разных видов растений показало, что бобовые имеют более высокую способность к задерживанию пыли и аэрозолей, чем злаки и другие растения. У бобовых обнаружена также наибольшая степень «смывания» поллютантов, в то время как у злаков отмечено наибольшая продолжительность их хранения, что связано с морфологией листьев (осаждение во влагалище листа), позволяющей аккумулировать токсиканты [13].

Аэрозольные частицы могут закупоривать устьица (которые открываются до 5–30 мкм), увеличивая таким образом уязвимость

некоторых растений к действию загрязнителей вследствие подавления фотосинтеза и транспирации. Частицы способны также проникать внутрь листьев, хотя покрывающая эпидермальные клетки листа восковая кутикула обеспечивает эффективный барьер, препятствующий проникновению частиц. Газообразные загрязнители, напротив, проникают через устьица в межклеточные пространства в соответствии с количеством устьиц и их размером (рис. 4.2). Открывание устьиц регулируется многими факторами, такими как температура, влажность, освещение, внутренние концентрации CO_2 и гидратация замыкающих клеток. Интересно, что устьица многих растений не обязательно закрываются и открываются синхронно, и это вносит вклад в варьирование результатов исследований, направленных на выявление взаимосвязей между «проводимостью» устьиц и наблюдаемыми поражениями листьев [14]. Более того, Г. Солдати и Л. Гуиди [15] показали, что генетически обусловленная чувствительность индивидуальных видов и сортов является наиболее важным детерминантом поражения.

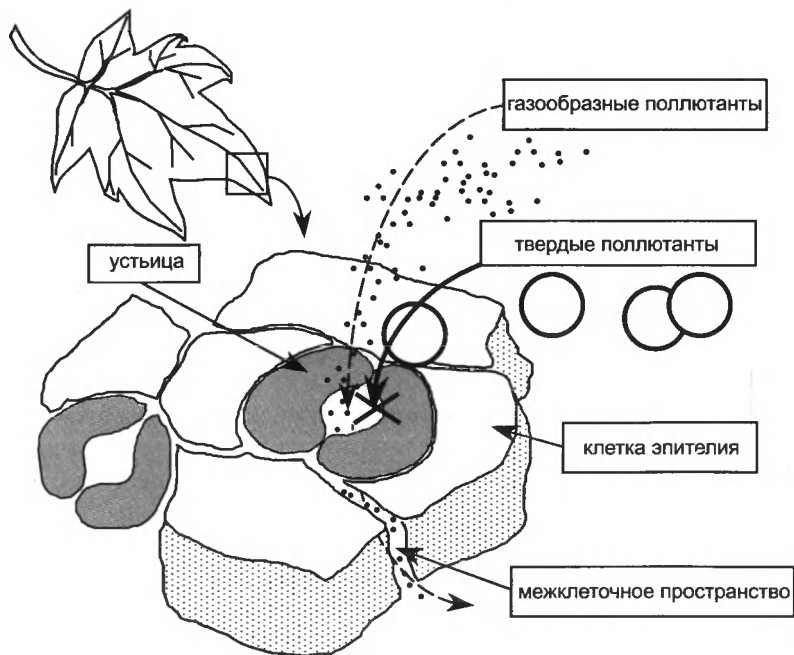


Рис. 4.2. Диффузия газообразных загрязнителей через устьица в межклеточные пространства

Поллютанты, проникшие через устьица, могут растворяться в воде и перемещаться по межклеточным пространствам, где могут быть частично связаны (например, реакциями с аскорбатами). Поллютанты, детоксикация которых в межклеточном пространстве и стенках клеток мезофилла не произошла, при переходе в раствор могут формировать еще более токсичные и реактивные свободные радикалы или другие соединения. Кроме взаимодействия с плазматической мембраной, поллютанты могут проникать через нее и вступать в контакт с хлоропластами или другими органеллами. Оказавшись в цитоплазме, поллютанты влияют на химический состав клетки и разрушают места протекания химических реакций, такие как тилакоиды, рибосомы и митохондрии. Фотосистема II и связанные с ней процессы расщепления воды чрезвычайно чувствительны к присутствию токсикантов, и первыми регистрируемыми эффектами обычно являются изменения в процессе транспорта электронов. Как правило, фотосинтез и связанные с ним химические реакции наиболее легко подвергаются вредному влиянию, и ингибирование фотосинтеза хорошо описано в литературе [16-17]. Читатели могут также вернуться к главе 1, где рассмотрены дефицит, взаимодействия и токсичность микроэлементов в растениях.

Оценка повреждения растений

Видимые и поддающиеся измерению симптомы повреждения растений чрезвычайно важны для целей биоиндикации и биомониторинга. Однако необходимо помнить о различиях понятий «повреждение» (т.е., любое наблюдаемое изменение в подверженных воздействию поллютантов растениях) и «ущерб» (т.е. любые экономические или эстетические убытки, связанные с невозможностью запланированного использования растений). Повреждения, вызванные атмосферными загрязнителями, не обязательно причиняют ущерб, если они не препятствуют нормальному использованию растений.

Наиболее частыми признаками повреждения растений являются некрозы, хлорозы, изменения окраски или ожоги, преждевременный листопад и подавление роста. К сожалению, диагностика растительных патологий осложняется тем, что растения могут одинаково реагировать на множество физико-химических и биотических факторов. Например, некрозы кончиков игл у хвойных могут быть результатом воздействия определенных поллютантов, но могут также быть связаны с другими стрессовыми воздействиями. Появление хлоротических или некротических точек и пятен на листьях широколиственных

деревьев может быть вызвано как атмосферными загрязнителями, так и недостатком воды и питательных элементов [11].

Трансмиссионная электронная микроскопия (ТЕМ) может способствовать идентификации вызывающих поражения агентов, выяснению механизмов фитотоксичности поллютантов и зависимостей «доза–эффект» [18]. Например, после экспериментов с фумигацией SO_2 , O_3 , или HF наблюдаются характерные изменения формы и размеров хлоропластов, изменения структуры оболочки, тилакоидов и стромы. К сожалению, исследования ультраструктуры растений, подвергавшихся воздействию низких концентраций атмосферных загрязнителей, сконцентрированы на хлоропластах, и лишь в немногих случаях рассматриваются воздействия на рибосомы, митохондрии или мембраны (кроме мембран хлоропластов) или комбинированные воздействия поллютантов (в экспериментальных или полевых условиях).

Электронная микроскопия является полезным инструментом исследования ранних этапов повреждений поллютантами (до появления видимых симптомов), в то время как световая микроскопия используется в основном для работы с пробами, имеющими макроскопические признаки повреждения [19]. В листьях с острыми поражениями высокими дозами токсикантов обычно наблюдается разрушение клеточных стенок. Однако гистологические ответы на воздействие различных стрессоров (например, высокую температуру или влажность, В, SO_2 , O_3), могут быть очень сходными (табл. 4.2), поэтому исследования с помощью светового микроскопа более полезны для описания кривых доза–эффект или для определения локализации поврежденных тканей и клеток до проведения ультраструктурных исследований [20]. Однако световая микроскопия редко обеспечивает постановку диагноза.

Исследована реакция многих видов лишайников, мхов, папоротников и цветковых растений на атмосферные поллютанты в контролируемых природных и лабораторных условиях. Согласно Дж. Беннету [24], в этом аспекте изучено свыше 2000 видов сосудистых растений, главным образом сельскохозяйственных и используемых в промышленности древесных. Данные о зависимостях доза–эффект собирались для оценки устойчивости видов с начала XX века, и в 1911 г. Сорейер предложил активный биомониторинг атмосферного загрязнения вокруг промышленных районов с использованием карликовой фасоли (*Phaseolus vulgaris*) [3]. В течение последних 30 лет определенные виды или разновидности стандартного происхождения и известные своей чувствительностью к атмосферным загрязнителям были выбраны для оценки количественного соотношения симптомов их острого и хронического поражения с концентрациями определен-

Таблица 4.2.

**Основные симптомы поражения растений атмосферными
поллютантами и другими стрессовыми факторами**

Стрессовый фактор	Симптомы
O ₃	Разнообразные симптомы поражения листьев. Обычно самые старые листья наиболее чувствительны (первыми повреждаются палисадные клетки или губчатая паренхима (в листьях без палисадных клеток). Затем поражения (называемые зернистыми или крапчатыми) развиваются и становятся видимыми на верхней и адаксиальной поверхностях листьев. Порядок появления симптомов отличается у двудольных и однодольных растений, у вечнозеленых и широколиственных древесных растений. Хлоротичные полосы между параллельными жилками с обеих сторон листьев злаков, мелкие хлоротичные крапинки на верхней поверхности чувствительных листьев древесных растений. Наиболее типичными симптомами являются крапинки на ягодах винограда, дистальные ожоги и хлоротичные пятна на хвое
PAN	Губчатые клетки мезофилла самых молодых листьев наиболее чувствительны к поражениям. Самыми обычными симптомами являются глянцева, серебристая или бронзовая нижняя поверхность листьев, хотя эти симптомы могут также быть связаны с заморозками или влиянием смесей поллютантов
HCl	Наиболее уязвимы клетки эпидермиса и мезофилла самых старых листьев. Разнообразные симптомы – от краевых некрозов у широколиственных до дистальных ожогов хвои пихты. Бифациальные некрозы, некротические крапинки, зерна или точки и разнообразные хлорозы. Опадание листьев
SO ₂	Часто наиболее чувствительны листья среднего возраста. На них появляются обесцвеченные пятна, или меняют цвет межжилковые промежутки (становятся коричневыми или белыми). Некрозы кончиков хвоинок. Зимние условия и засуха, а также поражения насекомыми, патогенные грибы, избыток или недостаток азота могут вызывать сходные симптомы
C ₂ H ₄	Этилен – растительный гормон, стимулирующий рост латеральных почек, листопад, ускоряющий процессы старения. В то время как молодые листья могут восстанавливаться, более старые не способны полностью восстановиться, что проявляется в неспособности полностью раскрываться, листопаде и др. аномалиях
HF	В газообразной форме влияет на эпидермис и клетки мезофилла преимущественно взрослых листьев. На листьях широколиственных деревьев могут появляться маргинальные некрозы, на хвое и листьях злаков – дистальные некрозы. Некоторые симптомы могут быть сходными с поражением озоном, брызгами соли, высокой температурой и засухой
NO ₂	Наиболее сильно повреждаются клетки мезофилла средневозрастных листьев. На листьях злаков образуются некротические полосы, кончики хвоинок становятся коричневыми, на крупных листьях растений образуются белые или коричневые разрушения, маргинальные или межжилковые некрозы

ных поллютантов. В результате, если даже некоторые виды растений демонстрируют сильную внутривидовую изменчивость чувствительности к отдельным поллютантам, можно использовать различия в повреждениях между чувствительными и толерантными формами (экспонируемыми в одном и том же месте) для подтверждения того, что данная патология действительно вызвана рассматриваемым поллютантом.

Симптомы, вызываемые острым или хроническим действием поллютантов на многие сельскохозяйственные, древесные и дикорастущие травянистые растения, детально описаны во многих книгах и атласах [3, 25–27] (рис. 4.3). Все симптомы поражения листьев можно оценить количественно или полуколичественно с использованием числа пораженных или опавших листьев, визуальной оценки площади пораженной поверхности в процентах к общей поверхности листа или количества повреждений на единицу поверхности. Общее поражение листьев обычно подсчитывают делением суммы оценок поражения нескольких листьев на количество наблюдаемых листьев. Для количественной оценки вызванных загрязнением постепенных морфологических изменений некоторые авторы используют порядковые шкалы. Например, Р. Шуберт [28] использовал хвою *Pinus sylvestris* для индикации загрязнения SO_2 и обнаружил четкие различия в поражении между хвоинками разного возраста, применив 7-балльную возрастную шкалу и 10 категорий некрозов. Однако для минимизации субъективности в интерпретации и получения надежной оценки постепенного поражения рекомендуется использование цветных фотографий и видеозаписи. После этого возможно сравнение с фотографиями эталонных повреждений листьев в контролируемых условиях.

Многолетнее действие загрязнителей, особенно металлов, трудно определяется в полевых условиях, так как обычно заключается в уменьшении роста и продуктивности. Их оценка требует сбора обширных данных (т.е., темпов роста, количества и/или площади листьев; соотношения между корнем и побегом, количеством почек/цветков, цветков/плодов; биомассы). Необходимо также сравнение этих данных с таковыми у растений того же вида, растущих в незагрязненных условиях. Однако, поскольку на рост и продуктивность растений могут оказывать влияние многие факторы внешней среды, предпочтительно сравнивать изменения у растений, растущих в одном и том же районе, но при разных уровнях загрязнения. Например, контрольная группа растений (обработанная защитными химикатами, например, этилендимочевинной в случае озона, или закрытая в теплице или ростовой камере, вентилируемой очищенным с помо-

щью угольного фильтра воздухом) может сравниваться с другой группой, растущей в том же месте, но без очистки воздуха.

Некоторые чувствительные биомониторы могут обладать аккумуляционными способностями. Поэтому часто рекомендуется анализ тканей растения, поскольку определение концентраций персистентных поллютантов более надежно, чем количественная оценка реакции растения. Однако могут возникать неопределенности в интерпретации результатов и в дифференциации «биоконцентрации» и «биоаккумуляции». В экотоксикологии биоаккумуляцией называют поглощение соединения растением всеми возможными путями (через корни, дыхание, контакт), в то время как биоконцентрация

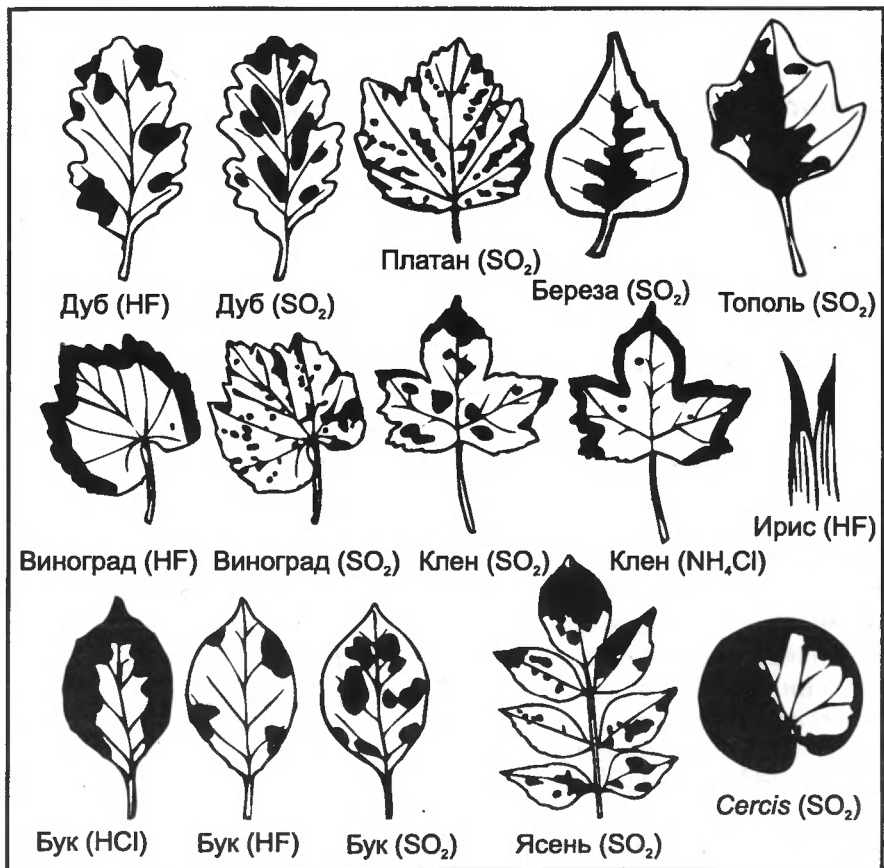


Рис. 4.3. Типичные симптомы повреждений листьев растений в результате воздействия атмосферных поллютантов

происходит посредством дыхания (т.е. прямого поглощения из воздуха, через поверхность) [29]. В работах по биомониторингу некоторые авторы рассматривают как биоаккумуляторы те виды, которые содержат элементы или вещества в более высоких концентрациях, чем они встречаются в окружающей среде, в то время как для других биоаккумуляция означает способность растения аккумулировать элементы в концентрациях, превышающих медиану для того же вида в незагрязненных условиях. Однако, как предлагалось в главе 1, рекомендуется определить элементный состав вида растения перед вычислением коэффициента концентрирования элементов в наземных частях по отношению к составу почвы и воздуха. Альтернативным способом может служить сравнение проб одного вида, собранных в районах с разной степенью загрязнения.

Дистанционное зондирование и повреждение растений

Одна из последних разработок в области исследования и регулирования качества окружающей среды заключается в дистанционной регистрации атмосферных загрязнителей и их действия на растительность. Измерения производятся с фиксированных или подвижных платформ, а также с самолетов и спутников. Последние могут быть также использованы для мониторинга рассеивающих свет аэрозолей на больших площадях, наблюдений за выбросами вулканов, дымом лесных пожаров или для слежения за развитием и перемещением запыленных воздушных масс. Концентрации наиболее распространенных загрязнителей (SO_2 , H_2S , O_3 , N_2O , NH_3 , N_2O) в шлейфах рассеивания или городской среде могут быть определены дистанционно с помощью лидара дифференциального поглощения.

Определенные поллютанты при поступлении в листья растений могут нарушать процессы преобразования энергии света для фотосинтеза и изменять при этом флуоресценцию хлорофилла в мембранах тилакоидов хлоропластов. Поэтому дистанционно определяемые изменения флуоресценции могут быть использованы вместо физиологических и биохимических методов для оценки фотохимической эффективности фотосинтетического аппарата [30], а также для мониторинга обратимого и необратимого поражения листьев O_3 или H_2S . Установка лазерно-индуцированной флуоресценции (laser induced fluorescence, LIF) на фиксированной или подвижной платформе была использована для дистанционного определения флуоресценции на расстоянии до 100 метров от объекта. Кроме того, доказано, что отношение между спектральными интенсивностями LIF, соответствующими

щее отношению линий эмиссии флуоресценции хлорофилла при возбуждении красным цветом, может быть полезным для индикации стрессового состояния наземной растительности и фитопланктона [31]. Например, трехкратное увеличение интенсивности флуоресценции, так же как и статистически значимое увеличение спектрального отношения, было обнаружено в отсутствии видимых повреждений листьев растений шпината, подверженных влиянию обычных концентраций озона (100 ppb в течение 4 часов) [32].

При геоботанических исследованиях характерные растительные сообщества (например, растущие в местах залегания руд) могут быть выявлены с самолета или спутников с использованием систем многоспектрального или теплового формирования изображения, вследствие различий в отражательной способности. Подобным образом изменения отражательной способности хлорофилла листьев (в красной части спектра, около 700 нм) могут также наблюдаться у растений, подверженных разным типам стресса – высыханию, кислотным выпадениям или загрязнению SO₂ [33–36]. Для того чтобы обнаружить действие этих факторов, часто до появления регистрируемых изменений в содержании хлорофилла или количестве надземной фитомассы, измерения отражательной способности могут быть сделаны с помощью техники дистанционного зондирования с высоким разрешением или спектроскопических методов «широкого диапазона» [37]. Последние, однако, дают относительно мало информации об отношении между отражательной способностью и концентрациями или типами загрязнителя, а также биохимическими и морфофизиологическими изменениями в листьях растений. Тем не менее, методы «широкого диапазона» используют радиометры, которые могут быть установлены на самолетах, позволяя, таким образом, измерять отражательную способность на больших площадях.

В настоящее время не существует методов дистанционного зондирования, способных проникнуть внутрь растительности или почвы, поэтому значение описанных выше процедур зависит от тщательной интерпретации и наземной верификации полученных результатов [38].

Опосредованные повреждения и предрасположенность деревьев к стрессу

Деревья являются многолетними растениями и обычно хорошо адаптированы к условиям обитания, так как подвергались отбору под влиянием многочисленных естественных климатических, эдафических

и биологических стрессов. Однако в присутствии дополнительного стрессового фактора, каковым является загрязнение, их нормальные реакции могут изменяться. Действительно, в течение последних трех десятилетий было признано, что фитотоксичные поллютанты являются потенциальной угрозой для лесного хозяйства, особенно в Европе и на востоке Северной Америки. Однако важно помнить, что повсеместно отмечаемое верхушечное усыхание в лесных экосистемах часто связано с совместным действием стрессовых факторов, а не с одним из них. Прямые и видимые повреждения атмосферными загрязнителями в лесных экосистемах встречаются нечасто, а если и встречаются, то, как правило, локально. Кроме того, различные биотические и абиотические факторы могут вызывать повреждения, сходные с повреждениями, вызванными атмосферными загрязнителями, а потому выводы о причинах наблюдаемых повреждений надо делать очень осторожно. Альтернативными причинами могут быть экстремальные температуры, необычные водный и минеральный режимы, обработка пестицидами и биотические патогены (например, бактерии, грибы, микоплазмоз, нематоды или насекомые).

Повреждение леса и верхушечное усыхание, не вызванные биотическими агентами, отмечается повсеместно; на некоторых островах Тихого океана, возможно, оно вызвано естественными причинами. Даже в лесах Европы, подверженных действию концентраций SO_2 , NO_x и O_3 , превышающих те, при которых можно ожидать поражения, наблюдаемые повреждения и деградацию обычно нельзя объяснить только действием газообразных поллютантов. На самом деле, более высокие уровни некоторых поллютантов наблюдаются зимой, когда устьица хвойных меньше открыты, и лесной полог часто защищен снегом и льдом. Кроме того, есть доказательства того, что летом поражение листьев SO_2 может быть предотвращено синхронным поглощением NO_x [39]. Таким образом, хотя поллютанты могут вызывать нарушения многих жизненно важных процессов, часто ведущие к замедлению роста и уменьшению продуктивности, часть симптомов, наблюдаемых при деградации региональных лесов, вызвана скорее низкой температурой и сухостью, чем прямым действием атмосферных загрязнителей [40].

Опосредованному воздействию атмосферных загрязнителей уделялось относительно мало внимания в прошлом, но в настоящее время ему придается все больше значение и оно оценивается как равное или даже большее, чем прямое воздействие. Например, дефицит и/или пространственно-временные нарушения поглощения и баланса питательных веществ или воды predisполагают растения к биотическим и абиотическим стрессам. Таким образом, многие деревья ста-

новятся более чувствительными к низкотемпературным стрессам осенью (когда процесс закаливания еще не завершен) и весной (когда клетки и ткани уже не закалены). Атмосферные загрязнители могут вмешиваться в метаболические процессы, участвующие в закаливании, или могут изменять время остановки роста и лопания почек, увеличивая таким образом риск повреждения растения от ранних осенних и/или поздних весенних заморозков [41]. Более того, показано [42,43], что уменьшение морозоустойчивости ели может быть вызвано кислотными туманами, которые вызывают необратимое открытие устьиц. Что касается корневой системы растений, то химическое воздействие и косвенное влияние выпадений серы, аммиака и азота также могут предрасположить растения к действию других стрессов (см. главу 2).

Водообеспеченность, несомненно, является одним из важнейших факторов, лимитирующих продуктивность растений. Мониторинг лесов в Европе и США показывает, что их поражение усиливается в засушливые годы, когда также более часты случаи загрязнения воздуха озоном. Несмотря на распространенную концепцию, согласно которой во время засухи растения закрывают устьица, предотвращая таким образом и поступление поллютантов, было показано, что у древесных растений повреждение озоном может происходить и в условиях дефицита влаги [44]. Более того, высказано предположение, что озон может обострять «стресс засухи» путем увеличения транспирации [45].

Удивительно, но атмосферные загрязнители могут иметь положительный эффект или оказывать полезное для растений воздействие на другие негативные биотические агенты. Уменьшение или отсутствие заражения растений грибами вблизи антропогенных источников SO_2 может быть использовано как индикатор загрязнения атмосферы. Показано, что распространение некоторых поражающих листья грибов обратно пропорционально атмосферным концентрациям SO_2 , и на основе математических зависимостей между биологическими данными и концентрациями SO_2 в атмосфере было предложено использование некоторых видов грибов как чувствительных биомониторов [46]. Однако, в связи с ростом осознания проблем окружающей среды площади с относительно высокими концентрациями поллютантов (которые могут существенно повреждать патогены растений) уменьшаются, в то время как площади, подверженные постоянному действию низких концентраций, повсеместно увеличиваются. Это ведет к новым стрессам в окружающей среде и дополнительным взаимодействиям между биотическими и абиотическими стрессовыми факторами. Например, в лесах, страдающих от

хронического загрязнения воздуха, по мере усиления роста мицелия резистентных видов грибов, сапрофитная микобиота изменяется, и может развиваться синергизм с поллютантами. Таким образом, древесина деревьев, ослабленных атмосферными загрязнителями, менее устойчива к разложению и более подвержена заражению некоторыми видами грибов [47, 48].

Ослабление деревьев хроническим загрязнением, так же как и эрозией почв, неправильной рубкой или естественными стрессовыми факторами, увеличивает их восприимчивость к вирусам, бактериям, нематодам и многим насекомым-вредителям. Деграция пихто-еловых лесов в южных Аппалачах, например, была связана с гибелью пихты (*Abies fraseri*) от хермеса, поступившего в Северную Америку из центральной Европы около 1900 г. Однако то, что гибель деревьев наблюдалась не во всех древостоях пихты Фрейзера является доказательством того, что она вызвана, вероятно, совместным влиянием хермеса и атмосферного загрязнения.

Атмосферные загрязнители влияют на отношения между насекомыми и деревом, изменяя продукты метаболизма хозяина и темпы роста насекомых, а также их распространение, плодовитость, обнаружение феромонов и хозяина. Показано, что подверженные стрессу деревья содержат большие количества растворимых азотистых соединений и поэтому являются более ценным источником пищи для травоядных беспозвоночных. Под влиянием стресса ранее безвредные насекомые могут стать вредителями, при этом отмечена сопряженность отдельных видов насекомых-вредителей с определенными атмосферными загрязнителями (например, коровки *Epilachna varivestis* с загрязнением SO_2 , *Dendroctonus brevicornis* и *D. ponderosae* с загрязнением озоном), а также заражение европейской ели галлами тли *Sacchiphantes abietis* с загрязнением HF [48].

Некоторые вторичные эффекты загрязнения могут быть распознаны только на поздних стадиях жизненного цикла растений, оказывать действие на следующие поколения растений и/или проявляться только на более высоких уровнях пищевых цепей. Например, влияние остатков ДДТ на толщину скорлупы яиц у птиц и метилированной ртути на эмбрионы млекопитающих показывает особый вред биоконцентрации для конечных потребителей. Как будет обсуждаться в главе 11, биоаккумуляция микроэлементов может не только задерживать вредное действие на растения, но также обеспечить вторичное отравление и долговременный эффект (например, уменьшение фертильности, аномалии поведения, смертность) у организмов верхних трофических уровней.

Преимущества и недостатки биологического и инструментального мониторинга

Быстрое развитие в течение последних четырех десятилетий чувствительных и надежных аналитических методов позволило определять следовые и ультраследовые количества загрязнителей в различных средах и их пороговые концентрации. Хотя критерии, применяемые для определения пороговых уровней и границ безопасности для каждого поллютанта, спорны (см. главу 3) и требуют постоянного пересмотра в соответствии с последними научными открытиями, на них основано большое количество законов и нормативных актов. Последние направлены на защиту здоровья человека, животных и растений от вредного воздействия ксенобиотиков или повышенной биодоступности естественных элементов или соединений. С помощью этих нормативных актов правительства вводят количественные ограничения на состав выбросов, топлива, сырья или сточных вод и указывают адекватные тесты и методологии измерений. Таким образом, контроль над загрязнением природной среды основан на прямых инструментальных измерениях концентраций поллютантов.

Инструменты легко калибровать, и методы мониторинга легко поддаются стандартизации. Поэтому инструментальные данные, более точные по сравнению с качественными или полуколичественными данными, которые могут быть получены при использовании биомониторов. Однако физико-химические мониторы имеют ряд серьезных недостатков.

Во-первых, надежные оценки концентраций поллютантов в разных природных средах (т.е. в воде и воздухе) требуют статистического подхода, основанного на большом количестве проб (в пространстве и времени). Соответственно, высокая цена установки и управления сетью биомониторинга часто ограничивает количество станций мониторинга или число регистрируемых загрязнителей. Такие высокие цены могут быть оправданы в плотно населенных или промышленных районах, но большинство глубинных районов часто остаются без внимания. Однако модели переноса, основанные на метеорологических параметрах, могут интегрировать прямые измерения, даже если, как обсуждалось выше, экстраполяции трудновыполнимы из-за вариабельности состава атмосферы, химических реакций во время переноса и сложной структуры городской среды. Таким образом, будучи очень точными сами по себе, инструментальные данные могут быть ненадежными статистически и часто не принимают во внимание некоторые токсичные поллютанты. Кроме того, эти

данные непременно должны интерпретироваться с учетом примененных методов и метеорологических условий во время отбора проб.

Во-вторых, инструменты для инструментального мониторинга требуют доступа к энергии (электричеству), что делает их неподходящими для широкомасштабных исследований, особенно в отдаленных районах.

В-третьих, приборы измеряют концентрации только отдельных поллютантов и не дают информации о их перехвате и влиянии на животных и растения.

В-четвертых, серийные приборы и анализаторы, которые легко калибровать и транспортировать, доступны только для ограниченного количества загрязнителей. Кроме того, часто невозможно устанавливать или переносить комплексное оборудование для проведения множественных измерений следовых или ультраследовых количеств загрязнителей в разных районах.

И, наконец, инструменты не дают возможности получения ретроспективной информации (в отличие от растений, подстилки или торфяных болот).

Биологический мониторинг снимает некоторые из этих ограничений и, кроме того, дает информацию о комплексном действии нескольких поллютантов, а также совместном действии поллютантов и других факторов среды. Таким образом, в городских и промышленных районах чувствительные и аккумулятивные биомониторы важны для изучения перехвата загрязнителей растительностью, взаимодействий поллютантов (синергическом, аддитивном или антагонистическом), изменений действия поллютантов во времени или для получения информации о загрязнении среды до установки приборов для инструментального мониторинга.

Анализ подходящих аккумулятивных биомониторов является единственным возможным подходом для установления и поддержания широкомасштабной системы мониторинга, особенно в отдаленных районах. Некоторые виды мхов, лишайников и высших растений имеют очень широкое распространение (космополиты или циркумполярно распространенные виды) и могут быть использованы в качестве эффективных глобальных индикаторов или для определения фоновых уровней персистентных поллютантов, имеющих глобальное распространение [49]. Эффективные биоаккумуляторы персистентных поллютантов, находящихся в атмосфере в низких концентрациях, очень полезны для верификации моделей переноса и выпадения загрязнителей вокруг разнообразных источников, особенно если инструментальное оборудование недоступно или слишком сложно и дорого для использования в полевых условиях.

В свою очередь, биологический мониторинг тоже имеет ряд недостатков. Наиболее важным из них является большое разнообразие самих биологических объектов. Чувствительные и аккумулятивные реакции организмов зависят не только от количества ксенобиотиков или естественных соединений в среде, но и от состояния здоровья и видоспецифичных черт, таких как генетическая основа для развития толерантности и процессов детоксикации.

Во-вторых, способность биологических систем реагировать «комплексно», отражая взаимодействия между разными поллютантами и природными стрессовыми факторами, является очень полезной в экологических исследованиях. Однако это не позволяет нам следить за действием отдельных поллютантов.

В-третьих, стандартизация чувствительных и аккумулятивных процедур мониторинга никогда не достигнет качества таковых инструментального мониторинга, и результаты всегда будут менее точными и не столь воспроизводимыми. Кроме того, в некоторых случаях выбор чувствительного вида (или разновидности) стандартного генетического происхождения, проявляющего симптомы, которые могут быть количественно соотнесены с концентрациями данного поллютанта, может быть дорогим и требующим много времени. Более того, в очень загрязненной среде биомониторы могут отсутствовать или быть недоступными. В этих условиях может проводиться активный биомониторинг, хотя он требует обслуживания, может являться объектом вандализма и не позволяет проводить ретроспективные исследования.

Выбор системы мониторинга

Выбор адекватного подхода к мониторингу зависит в первую очередь от поставленной проблемы. Обычно требуется взаимодействие мультидисциплинарного коллектива, идентификация целей и расстановка приоритетов. Необходимо сравнить разные подходы для обеспечения пространственного и временного мониторинга и спланировать работу для достижения научных целей, соответствия финансовым критериям и обеспечения принятия решений. Без предварительного обсуждения и привлечения ученых, деятелей охраны и рационального использования окружающей среды, инженеров и спонсоров результаты программы мониторинга могут оказаться неэффективными с научной точки зрения, редко соответствуют требованиям законодательства и удовлетворяют интересам общественности к проблеме безопасности окружающей среды.

Локальное (до нескольких километров) или городское (десятки километров) загрязнение атмосферы возникает от многих разных источников, результатом чего являются выбросы, содержащие разные загрязнители. В этих условиях временная вариабельность интенсивности источника, пространственно-временные вариации распространения и выпадения поллютантов, а также формирование вторичных поллютантов (например, озона) делают программы контроля загрязнения чрезвычайно сложными. Часто в городских и промышленных районах единственным способом проверки соответствия стандартам чистоты воздуха является использование физико-химических инструментов мониторинга с определенной спецификацией. Наиболее часто на станциях мониторинга контролируются содержания SO_2 , CO_2 , O_3 , NO_x и HF. Однако в развитых странах обычными становятся непрерывные измерения других газообразных поллютантов, включая некоторые специфические углеводороды и неметановые летучие органические соединения. Расположение приборов мониторинга обычно выбирается в соответствии с результатами инвентаризации загрязнения, а также климатической и топографической информацией. Современное оборудование не требует присутствия персонала, оно может быть запрограммировано для выполнения калибровочных циклов и производить большое количество высококачественных данных. Стационарные сети мониторинга обычно дают информацию о фоновых, текущих и наиболее высоких концентрациях поллютантов и о влиянии антропогенных и естественных источников. К сожалению, высокая стоимость установки и поддержания сети мониторинга часто не позволяет проводить подобные работы даже в небольших городах.

Начиная со сделанных в XIX веке замечаний об уменьшении количества видов эпифитных лишайников в городской среде [50–51], были проведены сотни исследований о лишайниках как биоиндикаторах загрязнения во многих городах. Эти исследования показали, что биомониторинг является важным дополнением к инструментальному мониторингу, так как позволяет за короткий срок получить высококачественные карты, которые помогают оптимизировать расположение станций инструментального мониторинга (рис. 4.4). Кроме того, лишайники, листья растений и другие аккумулятивные биомониторы очень полезны для оценки пространственно-временных трендов распространения тех персистентных поллютантов (например, металлов, ароматических углеводородов, пестицидов), которые измеряются на небольшом количестве стационарных или передвижных станций мониторинга или не учитываются совсем. Аккумулятивные мониторы могут также обеспечивать информацию о выпадении этих поллютан-

тов в районах между источниками выбросов и станциями инструментального мониторинга или между станциями мониторинга.

В развивающихся странах, где ни финансы, ни техника, требуемые для установки и работы сети мониторинга и сложных систем, недоступны, сети активного и пассивного мониторинга являются единственным возможным способом оценки загрязнения атмосферы. Более того, измерения реакции организмов, обитающих в экосистемах вдоль широкомасштабного (глобального) трансекта, важны для адресации растущей озабоченности общественности глобальными изменениями климата и состава тропосферы. Простая биоиндикация и чувствительный мониторинг существенны в этих ситуациях и могут играть важную роль в развитых и развивающихся странах. Кроме того, в этом контексте к различным процедурам измерений могут быть привлечены студенты и добровольцы, так как используются простые биомониторы-космополиты, а не сложные инструментальные сети мониторинга.

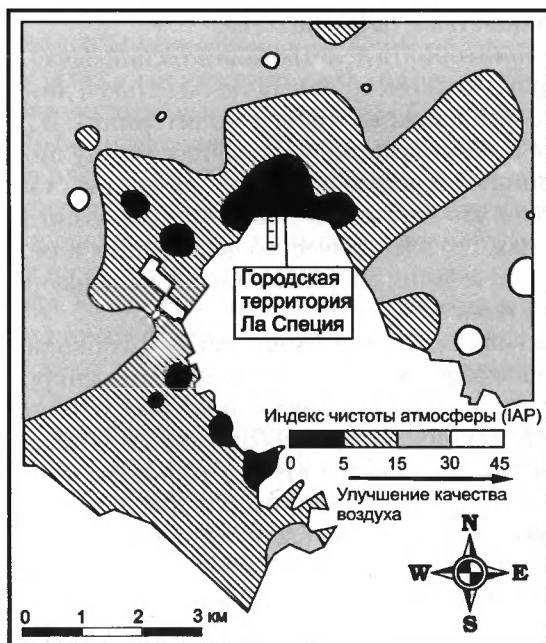


Рис. 4.4. Карта качества воздуха в городе Ла Специя (Италия). Черным показаны районы “лишайниковой пустыни”, которые должны быть включены в любые сети инструментального мониторинга

Национальная сеть мониторинга биологических эффектов была создана в Нидерландах [9]. Большое количество генетически однородных чувствительных и/или аккумулятивных сортов или клонов растений экспонировались согласно стандартной методике на 40 экспериментальных полях. Для дифференциации любых возможных вредных эффектов, вызванных другими биотическими или абиотическими факторами, экспонировались также толерантные сорта чувствительных видов. Эффекты острого воздействия замерялись еженедельно у чувствительных растений в культурах на открытом воздухе, а эффекты хронического воздействия измерялись путем сравнения роста чувствительных и толерантных растений после длительного экспонирования в культурах на открытом воздухе. В некоторых местах были использованы пары маленьких оранжерей, одна из которых вентилировалась пропущенным через активированный уголь воздухом, а в другую поступал неочищенный воздух. В оранжерейных опытах было показано снижение урожая помидоров, латука и других культур до 20%, и сеть мониторинга биологических эффектов была предложена как инструмент для выявления районов, непригодных для садоводства и овощеводства.

Сеть биомониторинга действовала в тесной связи с национальной автоматизированной инструментальной сетью и динамическими измерениями с передвижных систем мониторинга. В результате были установлены положительные корреляции между пиковыми концентрациями озона и степенью повреждения листьев табака Bel W3 [9]. Неудивительно, что это растение было использовано для мониторинга озона в районах, где электричество недоступно, и недавно были разработаны простые миниатюрные наборы, включающие двухнедельные растения табака.

Аккумулятивные биомониторы также необходимы для оценки дальнего тропосферного переноса и выпадения микроэлементов, хлорированных углеводородов и радиоактивных материалов в отдаленных районах в региональном и глобальном масштабах. В течение последних 20 лет мхи, лишайники и некоторые виды высших растений используются в качестве биомониторов для построения карт загрязнения в регионах, в которые были перенесены эти персистентные поллютанты, но где инструментальные замеры невозможны [53–56]. Для получения лучшей информации о глобальных процессах и о влиянии человеческой деятельности на Землю, ООН финансировала несколько исследований в удаленных районах для развития глобальной сети фоновых мониторинга (глобальная система контроля за окружающей средой, GEMS). Проект был разработан в результате тесного научного сотрудничества участвующих стран в отношении

применяемых методологий, контроля качества данных и их обработки [57-59].

Начиная с пионерных работ А. Рюлинга и Г. Тайлера [60], использование мхов для широкомасштабного биомониторинга выпадения микроэлементов получило широкое признание, и после исследований в Швеции и других северных странах методы этих авторов получили распространение в европейских странах (см. главу 9) [55]. Более того, была предложена международная программа «Исследование выпадения тяжелых металлов в Европе с использованием мхов как биоиндикаторов» [61]. Пробы мха *Hypnum cupressiforme* были собраны в Тоскане (центральная Италия) и проанализированы с использованием методов, предложенных в вышеназванной программе. После этого была построена карта выпадения ртути в этом регионе (рис.4.5), показывающая заметное загрязнение ртутью районов с залежами киновари, заброшенных ртутных месторождений и геотермальных станций.

Как показано на рисунке 4.6, растения вследствие корневого поглощения более существенно вовлечены в перехват и миграцию персистентных поллютантов в наземных экосистемах по сравнению с животными. Однако когда целью мониторинга являются не картирование загрязнителей, а определение путей их миграции в наземных пищевых цепях и/или возможного влияния на здоровье человека, предпочтительны некоторые виды животных (особенно позвоночные с территориальным поведением). Измерение валовых концентраций загрязнителей в растениях явно не подходит для оценки поступления поллютантов в организмы консументов первого и второго порядка; например, хорошо известно, что высокие концентрации металлов в металлофитах на обогащенных металлами почвах защищают растения от поедания. Кроме того, аккумуляция следовых элементов животными зависит от химической формы загрязнителя (т.е., биодоступности), а также от других факторов, таких как рацион животного, механизмы запасания и экскреции (см. главу 11). Например, наземное равноногое ракообразное *Porcellio scaber* использовалось для мониторинга следовых элементов вокруг плавильных заводов и в городской среде. Было показано, что аккумуляция металлов может быть оценена только с помощью прямого анализа самих мокриц [62, 63]. Поведение следовых элементов в наземных пищевых цепях нелегко предсказать в связи с гомеостатическим поддержанием постоянной внутренней среды у некоторых животных (даже в стрессовых условиях) и существованием специфических органов-депо и механизмов детоксикации. Следовательно, биомониторинг также необходим для обнаружения непрогнозируемого воздействия на млекопитающих и, следовательно, на человека.

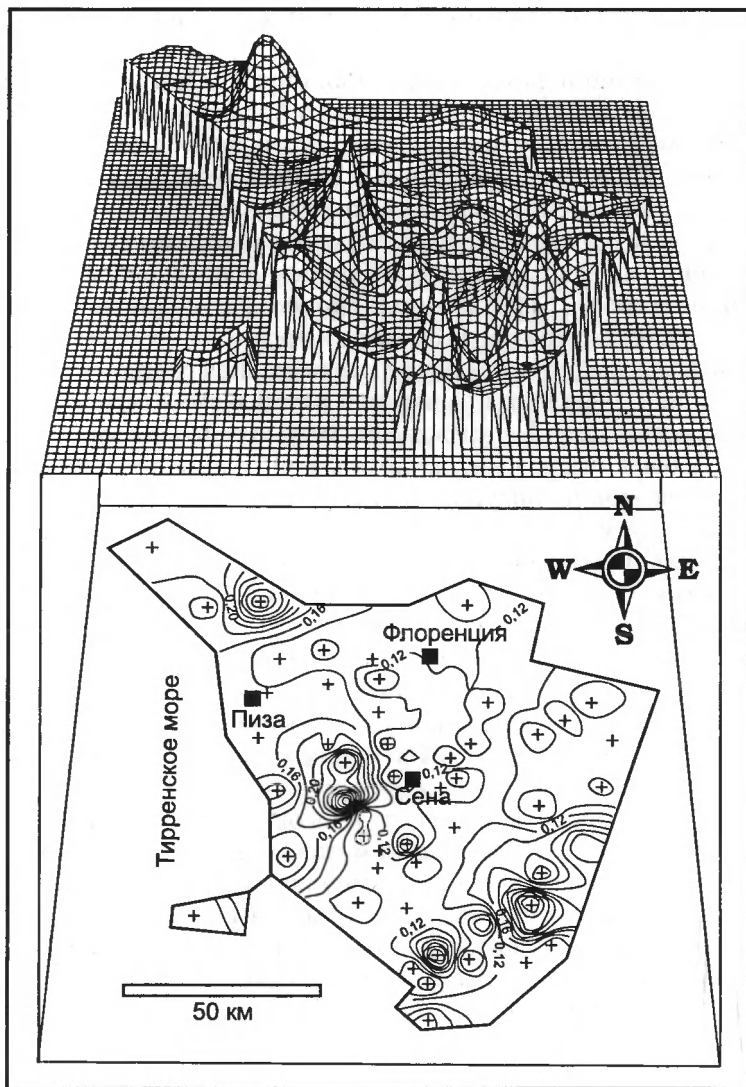


Рис. 4.5. Двух- и трехмерное изображения распространения ртути (мкг/г сухого веса) в мхах из Тосканы (центральная Италия)

Грызуны являются маленькими, удобными для работы животными и проводят весь жизненный цикл на относительно небольшой территории; таким образом, они были рекомендованы для чувствительного (на популяционном уровне), а также для аккумулятивного

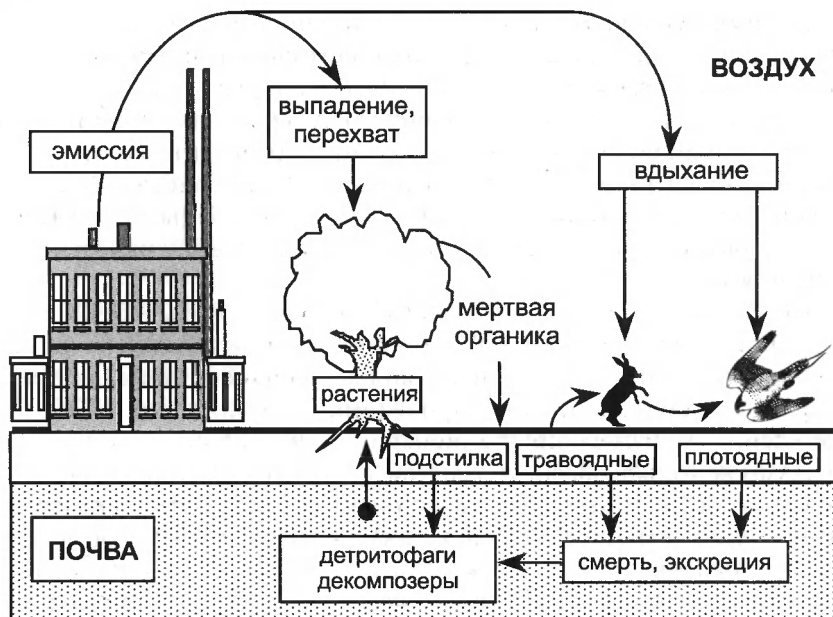


Рис. 4.6. Участие наземных растений и животных в круговороте следовых элементов

мониторинга. Исследования биологических эффектов атмосферных загрязнителей и биоаккумуляции микроэлементов лесной мышью *Apodemus sylvaticus* [64–65] также показали, что мелкие млекопитающие могут обеспечивать ценную информацию о влиянии поллютантов, дополняя данные, полученные методами инструментального мониторинга или фитомониторинга.

Почему биомониторинг не играет важную роль в организации контроля окружающей среды?

Некоторые рекомендации и законодательства, разработанные такими органами как Агентство по охране окружающей среды США (USEPA), Администрация пищевых продуктов и медикаментов и Европейским экономическим сообществом (ЕЕС), требуют тестов на фитотоксичность как часть требований для регистрации химического вещества [66], а также анализа микроэлементов и других персистентных поллютантов для контроля качества пищи. В целом, в настоящее время результаты биомониторинга имеют небольшое значение для принимающих решения лиц при определении

допустимых уровней биологического воздействия загрязнителей, так же как и для лиц, разрабатывающих политические рекомендации по оценке воздействия этих загрязнителей на окружающую среду. Все это имеет место, несмотря на значительную обеспокоенность общественности по поводу эффектов, которые персистентные поллютанты могут оказывать на биоту, и уверенность большинства исследователей, занимающихся биомониторингом среды, в том, что использованием биомониторов для принятия решений напрасно пренебрегают.

По мнению некоторых исследователей (например, [66–68]), слабое понимание возможностей биомониторинга и несколько широко распространенных мифов и неправильных концепций являются барьером для более широкого признания биомониторинга. Многие убеждены, что измерения стационарными или мобильными инструментами не только обеспечивают контроль соответствия стандартам качества окружающего воздуха, но также должны быть адекватными заменителями измерения биологических изменений. Кроме того, многие локальные агентства по защите окружающей среды управляются химиками или инженерами, которые приучены доверять точным инструментальным измерениям даже если с экологической точки зрения точные измерения одного или нескольких абиотических компонентов экосистемы имеют мало смысла. Другие люди скептически относятся к методам биомониторинга вследствие очевидной зависимости этих методов от конкретного «оператора» и отсутствия «настоящей стандартизации», присущей физико-химическому мониторингу, который может быть выполнен любым химиком. Более того, сложность взаимодействий в экосистемах и вариабельность биологических данных обычно требует сбора огромного количества качественных и (иногда) количественных данных, и многие исследователи пугаются того, что информация может быть непростой для ее интерпретации.

Скептицизм некоторых принимающих решения лиц также может быть связан с плохим «коммерческим уклоном» некоторых систем биомониторинга, а также их плохим пониманием значения системы биомониторинга как незаменимого дополнения (а иногда и заменителя) физико-химического мониторинга.

Кроме того, ученым, проводящим экотоксикологические и экологические исследования, надо улучшать эффективность процедур биомониторинга и информативность материалов о преимуществах комплексных подходов мониторинга. Они также должны усовершенствовать подходы, которые являются косвенными и/или описательными и, соответственно, подтверждают мнение об ограни-

ченном использовании этих методов для некоторых мероприятий по управлению средой. Кроме того, ученые должны выступать против превалирующих неправильных концепций (например, уверенности в том, что растения не столь чувствительны к токсинам, как животные), источником которых могут отчасти быть результаты некоторых спорных тестов токсичности на водных организмах [66].

Наиболее обычным типом биомониторинга, используемого для проверки качества окружающей среды, являются биотесты токсичности. К сожалению, когда такие тесты проводятся в контролируемых лабораторных условиях, они часто видо- или тест-специфичны и не могут предсказать влияние на экосистему. Однако оценка экологического риска в наземных экосистемах все еще находится на ранней стадии развития. Качество полевого биомониторинга также нуждается в улучшении, так как цели исследования часто нечетки, а результаты, хотя и основываются на строгих статистических анализах, скорее описательные, чем интерпретирующие. Следовательно, они не удовлетворяют требованиям ни лиц, принимающих решения, ни обеспокоенной проблемами окружающей среды общественности.

Мониторинг, как и некоторые другие научные дисциплины (например, таксономия), может казаться опытным исследователям «немодным», и иногда программы разрабатываются и выполняются без соответствующего биологического и/или экологического опыта. Таким образом, анализируемые загрязнители и организмы выбираются иногда в зависимости от мнения специалистов и/или от доступности приборов и аналитических методов, а не в соответствии с проблемой, которую необходимо решить.

В последние годы тропосферный транспорт некоторых персистентных поллютантов стимулировал некоторых химиков искать новые загрязнители или проверить те, которые присутствуют в очень низких концентрациях в организмах, случайно выбранных из разных сред. Некоторые биологи тратят свою энергию на «открытие» новых биоиндикаторов и биомониторов среди непроверенных видов, не оценивая целесообразности такого подхода для решения конкретной проблемы окружающей среды. Эти попытки, по крайней мере частично, возникают из убеждения некоторых исследователей и лиц, принимающих решения, что исследование новых поллютантов или биомониторов лучше, чем мониторинг (повторяющиеся наблюдения параметров окружающей среды). Подобный подход часто приводит к неправильному использованию научных и экономических ресурсов. Естественным следствием этого является то, что результаты программ мониторинга часто исключаются из литературы, потому что они не подтверждаются «соответствующими» полевыми и лабораторными

исследованиями. Тем не менее, в течение последнего десятилетия необходимость биомониторинга для контроля над окружающей средой продемонстрирована исследователями, занимающимися изучением наземных и морских экосистем [68, 69].

Заключение – протокол биомониторинга следовых элементов

Несмотря на низкую стоимость, непосредственные связи с долговременными изменениями условий окружающей среды, возможность исследований обширных и отдаленных районов, обеспечение ретроспективной информацией и другие положительные аспекты, существуют трудности для учета биомониторинга при принятии решений по поводу биологического воздействия поллютантов или для контроля над окружающей средой. Поэтому, завершая эту главу, уместно подчеркнуть некоторые аспекты биомониторинга.

Для успеха выполнения любой программы мониторинга необходима постановка определенных и четких задач. Целью полевых исследований следовых элементов в растениях могут быть:

- 1) качественная оценка окружающей среды или пищевых продуктов;
- 2) составление карты атмосферных выпадений в локальных или обширных районах;
- 3) оценка загрязнения металлами городских или промышленных районов или районов добычи полезных ископаемых;
- 4) определение фоновых концентраций и долговременных изменений в определенной среде;
- 5) изучение поступления и биогеохимических циклов элементов в наземных экосистемах;
- 6) выполнение биогеохимических поисков;
- 7) исследование таких экологических проблем, как взаимоотношения и роль элементов в определенных экосистемах.

Очевидно, что без определения четких целей данные проектов биомониторинга почти бесполезны. В действительности, результаты нескольких программ мониторинга редко использовались или не использовались совсем только по этой причине.

Любые программы биомониторинга должны также обсуждаться и планироваться учеными, управленцами и инженерами, особенно в отношении целей, финансирования, доступного времени и характеристик района исследования. Таким образом, стадии исследования должны выглядеть так:

- 1) выбор подходящего организма для биомониторинга;
- 2) определение района исследования;
- 3) планирование адекватных методов отбора проб в пространстве и времени;
- 4) выбор элементов для анализа и аналитических методов;
- 5) определение количества и качества данных, необходимых для выполнения поставленных целей;
- 6) выбор лучших статистических методов и наиболее подходящего метода представления результатов.

В последующих главах будут рассмотрены эти аспекты программ биомониторинга. Такая строгость становится все более важной, так как введение более современных систем для анализов следовых и ультраследовых содержаний элементов открывает новые перспективы и области исследований. Кроме того, как предложено проектами международных организаций, таких как Программа ООН по окружающей среде или Международный биологический союз, стандартизация процедур и лучшее понимание биогеохимии экосистем необходимо, если мы должны оценить влияние элементов, поступающих из антропогенных источников или сделать биомониторинг существенной частью мероприятий по охране и рациональному использованию окружающей среды.

Литература

1. Steubing L, Jäger H-J, eds. *Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems.* The Hague: Junk Publ., 1982.
2. Treshow M, ed. *Air Pollution and Plant Life.* Chishester: John Wiley & Sons, 1984.
3. Dässler H-G, Börtitz S. *Air Pollution and its Influence on Vegetation. Causes/Effects/Prophylaxis and Therapy.* Dordrecht: Junk Publ., 1988.
4. Teller A, Mathy P, Jeffers JNR, eds. *Responses of Forest Ecosystems to Environmental Changes.* New York: Elsevier Appl Sci, 1992.
5. Lorenzini G, Soldatini G, eds. *Responses of Plants to Air Pollution. Biological and Economical Aspects.* Pisa: Pacini, 1994.
6. Sernander R. *Studier of var lavvarnes biologi. I. Nitrofila lafuar.* Svenk Bot Tdiskr:1912; 6:803-883.
7. Wittig R. *General aspects of biomonitoring heavy metals by plants.* In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment.* Weinheim:VCH, 1993.
8. Steubing L. *Problems of bioindication and the necessity of standardization.* In: Steubing L, Jäger M-J, eds. *Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems.* The Hague: Junk Publ. 1982:19-24.

9. Posthumus AC. Monitoring levels and effects of air pollutants. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:73-95.

10. Nimis PL. Air quality indicators and indices: the use of plants as bioindicators for monitoring air pollution. In: Colombo AG, Premazzi G, eds. Proceed Workshop "Indicators and Indices for Environmental Impact Assessment and Risk Analysis". EUR 13060 EN, 1990:93-126.

11. Treshow M. Diagnosis of air pollution effects and mimicking symptoms. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:97-112.

12. Ormrod DP. Impact of trace element pollution on plants. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:291-319.

13. Kovar P, Mejstrik V. Interception and retention of atmospheric particles by stands of alfalfa and maize. Sci Total Environ 1987; 65:215-225.

14. Guderian R, Tingey DT, Rabe R. Effects of photochemical oxidants in plants. In: Guderian R, ed. Air Pollution by Photochemical Oxidants. Berlin: Springer Verlag, 1985:130-346.

15. Soldatini GF, Guidi L. Biochemical aspects of plant-air pollution interactions. In: Lorenzini G, Soldatini GF, eds. Responses of Plants to Air Pollution. Biological and Economic Aspects. Pisa: Pacini, 1994:23-38.

16. Lefohn AS. Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation. Chelsea: Lewis Publ., 1991.

17. Guidi L, Panicucci A, Lorenzini G et al. Ozone-induced changes in chlorophyll fluorescence kinetics and CO₂ assimilation in *Vicia faba*. J Plant Physiol 1993; 141:545-550.

18. Soikkeli S, Karenlampi L. Cellular and ultrastructure effects. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:159-174.

19. Stewart D, Treshow M, Harner FM. Pathological anatomy of conifer needle necrosis. Can J Bot 1973; 51:983-988:

20. Smith HJ, Davis DD. Histological changes induced in scotch pine needles by sulfur dioxide. Phytopathology 1978; 68:1711-1716.

21. Manning WJ, Feder WA. Biomonitoring Air Pollutants with Plants. London: Applied Science Publ., 1980.

22. Taylor OC. Organism responses of higher plants to atmospheric pollutants photochemical and other. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:215-238.

23. Bialobok S. Controlling atmospheric pollution. In: Treshow M, ed. Air Pollution and Plant Life. Chichester: John Wiley & Sons, 1984:451-478.

24. Bennett JP. Floristic summary of plant species in the air pollution literature. Environ Pollut: 1996; 92:253-256.

25. Malhotra SS, Blauel RA. Diagnosis of Air Pollutant and Natural Stress Symptoms on Forest Vegetation. Edmonton: Can For Serv NOR-X-228, 1980.

26. Van Haut M, Stratmann H. Color Plate Atlas of the Effects of Sulfur Dioxide on Plants. Essen: Verlag W Girardet, 1970.

27. Jacobson JS, Hills S. Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: a Pictorial Atlas. Pittsburgh: Air Pollut Cont Assoc 1TR-7, 1970.

28. Schubert R. Selected plant bioindicators used to recognize air-pollution. In: Steubing L, Jдger HJ, eds. Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems. The Hague: Junk Publ., 1982:47-51.

29. Bacci E. Ecotoxicology of Organic Contaminants. Boca Raton: Lewis Publ., 1994.

30. Krause GH, Weis E. Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: the basics. Ann Pre Pl Physiol Pl Mol Bio 1991; 42:313-349.

31. Lichtenthaler HK, Rinderle U. The role of chlorophyll fluorescence in the detection of stress conditions in plants. CRC Adv Anal Chem 1980; 19:529-585.

32. Barbini R, Colao F, Fantoni R et al. A novel laser method for measuring quantum yield of photosystem II in plants exposed to pollutant gases. In: Lorenzini G, Soldatini GF, eds. Responses of Plants to Air Pollution. Biological and Economical Aspects. Pisa: Pacini, 1994:163-169.

33. Carlisle D, Berry WL, Kaplan IR, eds. Mineral Exploration. Biological Systems and Organic Matter. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1986.

34. Westman WE, Price CV. Spectral changes in conifers subjected to air pollution and water stress: experimental studies. IEEE Trans Geos Rem Sens 1988; 26:11-21.

35. Ruth B, Hoque E, Weisel B et al. Reflectance and fluorescence parameters of needles of Norway spruce affected by forest decline. Rem Sens Environ 1991; 38:35-44.

36. Gemell FM, Colls JJ. The effects of sulphur dioxide on the spectral characteristics of leaves of *Vicia faba* L. Int J Rem Sens 1992; 13:2547-2563.

37. Bacci L, Giuntoli A, Lorenzini G et al. Detection of SO₂ effects on ryegrass (*Lolium perenne*) by means of reflectance measurements. In: Lorenzini G, Soldatini GF, eds. Responses of Plants to Air Pollution. Biological and Economical Aspects. Pisa: Pacini, 1994:156-162.

38. Farago ME. Plants as indicators of mineralisation and pollution. In: Farago ME, ed. Plants and the Chemical Elements. Weinheim: VCH, 1994:221-240.

39. Schulze E-D. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. Science 1988; 244:776-783.

40. Chappelka AH, Freer-Smith PH. Predisposition of trees by air pollutants to low temperatures and moisture stress. Environ Pollut 1995; 87:105-117.

41. Davison AW, Barnes JD, Renner CJ. Interactions between air pollutants and cold stress. In: Schulte-Hostede S, Darrall NM, Wellburn AR, eds. Air Pollution and Plant Metabolism. London: Elsevier Appl Sci Publ., 1988:307-328.

42. Vann DR, Strimbeck GR, Johnson AH. Effects of ambient levels of air-borne chemicals on freezing resistance of red spruce foliage. For Ecol Manag 1992; 51:69-79.

43. Eamus D, Murray MB. The impact of constituent ions of acidic mist on assimilation and stomatal conductance of Norway spruce prior and past mid-winter freezing. Environ Pollut 1993; 78:135-142.

44. Pearson M, Mansfield TA. Interacting effects of ozone and water stress on the stomatal resistance of beech (*Fagus sylvatica* L.). New Phytol 1993; 123:351-358.

45. Prinz B, Krause GHM, Jung K-D. Development and causes of novel forest decline in Germany. In: Hutchinson TC, Meema KM, eds. *Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems*. Berlin: Springer-Verlag, 1987:1-24.
46. Bevan RJ, Greenhalgh GN. *Rhytisma acerinum* as a biological indicator of pollution. *Environ Pollut* 1976; 10:271-285.
47. Darley EF, Middleton JT. Problems of air pollution in plant pathology. *Ann Rev Phytopathol* 1996; 4:103-118.
48. Hain FP. Interactions of insects, trees and air pollutants. *Tree Physiol* 1987; 3:93-102.
49. Bargagli R, Brown DH, Nelli L. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environ Pollut* 1995; 89:169-175.
50. Grindon LH. *The Manchester Flora*. London: White, 1859.
51. Nylander W. Les lichens du jardin du Luxembourg. *Bull Soc Bot R* 1866; 13:364-372.
52. Lorenzini G. A miniaturized kit for ozone biomonitoring. *Appl Biochem Biotechnol* 1994; 48:1-4.
53. Thomas W, Schunke E. Polyaromatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons and trace metals in moss samples from Iceland. *Lindbergia* 1984; 10:27-32.
54. Glooschenko WA, Arafat N. Atmospheric deposition of arsenic and selenium across Canada using *Sphagnum* moss as a biomonitor. *Sci Total Environ* 1988; 10:27-32.
55. Rühling E, ed. *Atmospheric heavy metal deposition in Northern Europe*. *NORD* 1992; 12:1-41.
56. Steinnes E, Rambæk JP, Hanssen JE. Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor. *Chemosphere* 1992; 12:1-41.
57. Markert B. Occurrence and distribution of chemical elements in plants, outlook and further research plans. *Toxicol Environ Chem* 1993; 40:31-41.
58. Wiersma GB, Franklin JF, Kohler A et al. Integrated global background monitoring network. In: Schweitzer GE, Phillips AS, eds. *Monitoring and Managing Environmental Impact American and Soviet Perspectives*. Washington DC: National Academy Press, 1986:246-265.
59. Rovinsky FY, Burtseva LV, Chicheva TB. Heavy metals in vegetation as indicators for the environmental pollution in the area of the former USSR. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitoring Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim VCH, 1993:507-514.
60. Rühling E, Tyler G. An ecological approach to the lead problem. *Bot Nat* 1968; 122:248-342.
61. Rühling E, ed. *Atmospheric heavy metal deposition in Europe*. *NORD* 1994; 9:1-53.
62. Hopkin SP, Hardisty G, Martin MH. The woodlouse *Porcellio scaber* as a "biological indicator" of zinc, cadmium, lead and copper pollution. *Environ Pollut* 1986; 11:271-290.

63. Dallinger R, Berger B. Bio-monitoring in the urban environment. In: Bonotto S, Nobili R, Revoltella RP, eds. *Biological Indicators for Environmental Monitoring*. Rome: Ares-Serono Symp, 1992:227-242.
64. Hunter BA, Johnson MS, Thompson DJ. Ecotoxicology of copper and cadmium in a contaminated grassland ecosystem. IV. Tissue distribution and age accumulation in small mammals. *J Appl Ecol* 1989; 26:89-99.
65. Douglass RJ. Assessment of the use of selected rodents in ecological monitoring. *Environ Manage* 1989; 13:355-363.
66. Wang W, Freemark K. The use of plants for environmental monitoring and assessment. *Ecotoxicol Environ Safe* 1995; 30:289-301.
67. Lorenzini G. Why biomonitoring of air pollutants with plants has difficulty in taking off. In: Lorenzini G, Soldatini GF, eds. *Responses of Plants to Air Pollution. Biological and Economic Aspects*. Pisa: Pacini, 1994:170-173.
68. Wright DA. Less "where?", more "how?" and "why?". *Mar Pollut Bull* 1985; 16:432-435.
69. Richardson DHS. Understanding the pollution sensitivity of lichens. *Bot J Linn Soc* 1988; 96:31-43.

ВЫБОР, СБОР И ПОДГОТОВКА РАСТЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Введение

В последнее время появилось много очень полезных и дорогостоящих систем для инструментального анализа, позволяющих определять элементы и их соединения в биологических пробах в концентрациях, ранее считавшихся недостижимыми. Однако некоторые другие очень важные ступени биомониторинга (например, отбор проб) не получили аналогичного методологического и технологического развития. Кроме того, хотя сбор образцов не требует дорогого оборудования, он не пользуется популярностью у специалистов, так как контроль качества и оптимизация процедур сбора проб в поле зачастую требуют обширных и отнимающих много времени экспериментов, результат которых в настоящее время «немоден». Таким образом, методы биомониторинга следовых элементов характеризуются несбалансированным развитием.

В сотнях статей, опубликованных в течение последних десятилетий в области биомониторинга следовых элементов в водных и наземных экосистемах, уделяют все большее внимание точности аналитических определений, обеспечиваемой современным оборудованием, и использованию соответствующих стандартных образцов. Более того, в связи с необходимостью строгого контроля качества определения следовых элементов в биологических пробах и потребностью в сертифицированных стандартных образцах национальными и международными организациями с участием многих лабораторий мира проведены несколько интеркалибровок. Однако в большинстве из них не уделялось внимания контролю качества на других важных этапах биомониторинга – этапах сбора и подготовки проб. Поэтому результаты очень надежных и воспроизводимых аналитических определений следовых элементов в одном и том же организме, полученные в разных исследованиях, могут быть несравнимы, так как на них могут в той или иной степени влиять различные методы сбора и подготовки проб.

В отличие от анализа следовых элементов, который основан на физических принципах и стандартизированных процедурах, сбор и подготовка растительных проб не так легко поддаются унификации, так как подходы во многом зависят от целей исследования. Например, в целях мониторинга окружающей среды измеряются валовые концентрации элементов в непромытых листьях деревьев, коре или образцах низших растений, собранных согласно конкретной схеме пробоотбора. Однако, если целью исследования является оценка концентраций абсорбированных элементов и их экотоксикологический эффект на чувствительные виды растений, обычно применяется случайный пробоотбор в изучаемом районе, и все части растений, включая корни, тщательно промываются или очищаются перед анализом.

Данная глава посвящена выбору видов растений для мониторинга следовых элементов, а также сбору и хранению проб. В ней обсуждаются способы оптимизации этих процедур, нацеленные на увеличение общей научной и правовой приемлемости биомониторинга и его экономической эффективности. Рассмотрены также личный опыт и рекомендации заседания Европейской Комиссии 1994 года по улучшению определения следовых элементов в растительных образцах, а также предложения из последних публикаций [1-3]. Однако в работе даны только общие указания и предложения, и читатель может самостоятельно оценить адекватность разных подходов по отношению к конкретной решаемой проблеме, характеристикам изучаемого района и практическим требованиям, таким как финансовая поддержка и/или время, имеющиеся для исследования проблемы.

Большинство работ в области фитомониторинга имеют дело с пространственно-временным распространением следовых элементов, происходящих из атмосферных выпадений. Однако некоторые виды исследований, по-видимому, закончатся сами по себе, потому что не несут информации ни о специфике окружающей среды, ни о вероятном вкладе в валовое содержание элементов в растениях поллютантов, поглощенных через корневую систему, или почвенных частиц, принесенных ветром. Появление и постоянное улучшение аналитического оборудования для исследований следовых элементов дают возможность проводить многоэлементные анализы и исследования форм элементов во всех средах, открывая новые объекты и цели в экологических исследованиях. Поэтому тщательно спланированные проекты биомониторинга должны не только выдавать данные, которые могут быть весьма полезны для решения проблем окружающей среды, но цели проектов должны соответствовать также новым проблемам и перспективам, особенно по мере улучшения наших знаний биогеохимии, экотоксикологии и распространенности элементов в

биоте. Поэтому в этой главе будет предложен рациональный комплексный подход к полевому мониторингу, при котором принимаются во внимание биологические и физико-химические взаимодействия элементов с различными средами, а также транспорт элементов и их судьба в наземных экосистемах. Для предсказания путей транспорта поллютантов, их судьбы и времени пребывания в среде и последующей разработки научных основ регулирования окружающей среды часто используют лабораторные тесты только для одного элемента и/или для одного организма и компьютерные модели (рис. 5.1). Однако для оценки эффективности текущей стратегии контроля загрязнения и, в некоторых случаях, для пересмотра этой стратегии, должны быть использованы комплексные системы биомониторинга.

Планирование биомониторинга следовых элементов

Растения взаимодействуют с атмосферой, педосферой и гидросферой. Мониторинг следовых элементов осуществляется в первую очередь путем анализа видов растений, которые способны аккумулировать элементы в более высоких концентрациях, чем подвижные среды (такие как воздух и вода, где концентрации очень низкие и переменные). Хотя в данной книге рассматриваются только наземные экосистемы, необходимо отметить, что элементный состав морских и пресноводных водорослей и растений также может зависеть от состава воды, и эти организмы широко используются в качестве биомониторов следовых элементов [4–6].

Как уже обсуждалось в предыдущих главах, цели сбора пространственно-временных рядов данных должны быть определены как фундаментальными, так и прикладными проблемами. Для постановки целей должны привлекаться эксперты по различным дисциплинам – биогеохимии, ботанике, физиологии растений, почвоведению и метеорологии. По мере возможности, схема биомониторинга должна способствовать лучшему научному пониманию процесса выпадения элементов, то есть использовать традиционные измерения нескольких элементов в растениях для изучения потоков следовых элементов и их судьбы в наземных экосистемах, а также определению их биологических и физико-химических взаимодействий, источников и объектов-мишеней.

С начала 1980-х годов предлагались комплексные схемы мониторинга для оценки основных процессов, регулирующих перенос следовых элементов между различными компонентами экосистем [2, 3,

7, 8]. Например, было предложено применение простых кинетических моделей для помощи в разработке концепций и планирования сетей мониторинга окружающей среды. Г. Вьерсма с соавторами [9] разработали и проверили в поле подход с использованием следующих 5 ступеней:

1) разработка методов идентификации основных путей миграции следовых элементов и их локализации в окружающей среде (например, поверхностные воды, грунтовые воды, почва, воздух, лесная подстилка, растительность, мелкие млекопитающие, рогатый скот, организм человека);

2) вывод уравнений, в которых представлены количества элементов в каждом компоненте экосистемы;

3) оценка входных данных: например, константы скорости перехода основных элементов между компонентами оценивались на основе литературных данных, обеспечивая численные решения уравнений (то есть грубое приближение к существующим системам);

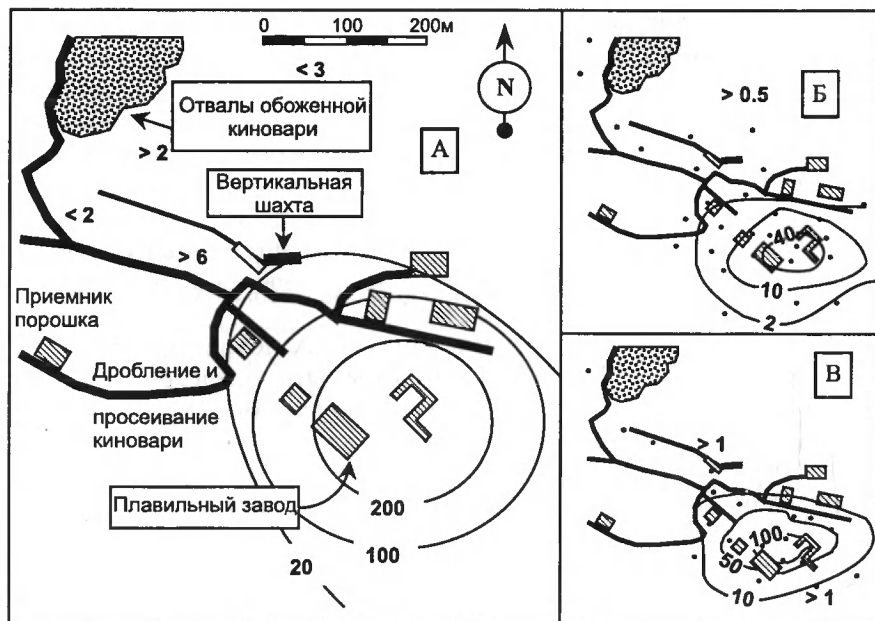


Рис. 5.1. Изоплеты, показывающие распространение паров ртути в районе заброшенных ртутных рудников и ртутного завода, полученные путем долговременных инструментальных измерений (А, $\text{нг}/\text{м}^3$), биомониторинга с использованием листьев *Robinia pseudoacacia* (Б, $\text{мкг}/\text{г}$ сухого веса), и талломов *Xanthoria parietina* (В, $\text{мкг}/\text{г}$ сухого веса), по данным [10, 11]

4) сравнение предварительных полевых данных по концентрациям следовых элементов в компонентах экосистемы с вычисленными результатами;

5) планирование окончательной системы мониторинга в соответствии с идентифицированными критическими объектами (рецепторами).

Этот подход не дает прогнозирующей модели и требует наличия большой базы данных, предварительного сбора полевых данных и анализов до начала выполнения проекта мониторинга. При использовании этого подхода вероятно улучшение общей и экономической эффективности окончательного проекта.

На стадии планирования проекта мониторинга необходима оценка имеющихся данных, возможных источников эмиссии, механизмов переноса, взаимодействия между элементами и переноса между биотическими и абиотическими компонентами наземных экосистем. Формулирование нулевой гипотезы и проверка достоверности прогнозирующих моделей миграции элементов и их судьбы обеспечивают концептуальную основу проекта мониторинга (то есть обоснование выбора схемы отбора проб, определение фоновых концентраций и разработку адекватной системы сбора и обработки данных). Необходимо также тщательно рассматривать широкий спектр биологических, физико-химических и других факторов среды. Очевидно, что невозможно включить в схему мониторинга все биотические и абиотические компоненты наземных экосистем, поэтому программы мониторинга должны быть составлены для сбора и обработки наиболее существенных данных при наибольшей эффективности затрат. Для этого можно предложить следующие основные правила:

1) определить географический район и цели исследования;

2) тщательно оценить имеющиеся данные о важных экологических особенностях, источниках поступления следовых элементов, загрязнении атмосферы, метеорологии и гидрологии;

3) путем предварительного тестирования проверить предположения о распространении следовых элементов, приоритетных депонирующих средах и применимости разных растений-биомониторов;

4) схемы долговременного мониторинга должны быть достаточно гибкими и предусматривать возможности адаптировать их к изменениям среды и/или решению новых задач;

5) разработать адекватные подходы к организации сбора и анализа проб и представлению результатов; последнее может потребовать нескольких презентаций, отвечающим интересам и техническим возможностям разных аудиторий.

Хотя с использованием всесторонней информации могут быть разработаны адекватные программы биомониторинга, приняты решения

о выборе биомониторов, а также о том, как и где будут выполнены сбор и анализ образцов, существует огромное количество практических проблем, которые могут ограничить реальные результаты проекта. Например, может быть затруднен или запрещен доступ к подходящим точкам пробоотбора, сбор выбранных растений-биомониторов; действия организаций или частных лиц могут изменить или уничтожить районы, выбранные для проведения долгосрочных программ; могут быть недоступными интересные или очень важные данные (например, данные, принадлежащие военным или промышленным организациям); метеорологические данные и данные по загрязнению за прошлые годы могут быть собраны в местах, не отвечающих целям текущей программы.

Успех проекта зависит также от финансовой поддержки и времени, отведенного для решения поставленных задач. Иногда необходимо противостоять давлению со стороны спонсоров, настаивающих на краткосрочных исследованиях, особенно если сбор таких материалов несовместим с их надежностью. Единичное исследование концентраций следовых элементов в разных природных средах может привести к интересным результатам, но часто на этом и заканчивается, не обеспечивая информации ни для долгосрочного изучения окружающей среды, ни для принятия немедленных решений. Более того, без соответствующего планирования и систематического сбора данных невозможно прогнозировать проблемы, которые могут появиться в будущем. Это особенно справедливо, когда речь идет о больших регионах со множественными источниками эмиссии и сложными процессами выпадения элементов. Например, на заброшенных ртутных месторождениях эпифитные лишайники и листья высших растений оказались весьма полезными для идентификации зон выхода из почвы ртутных паров; полученные карты показали высокое соответствие с результатами, полученными долгосрочными и очень дорогими прямыми замерами ртути в воздухе (рис. 5.1) [10, 11]. Однако организация эффективной сети биомониторинга была достигнута только после предварительных исследований, включающих почву, воздух, некоторые виды растений, изучение баланса массы и определения основных путей миграции ртути в окружающей среде.

Выбор биомониторов

Наиболее часто в качестве биоаккумуляторов для мониторинга следовых элементов используются грибы, лишайники и мхи. Относительная значимость этих групп и количество доступных видов варьиру-

ют в зависимости от характеристик среды в изучаемом районе и целей конкретной программы. Поэтому невозможно дать исчерпывающий список критериев для выбора наиболее подходящих видов растений. Однако есть два основных положения, которые должны быть тщательно рассмотрены при пассивном мониторинге следовых элементов.

Во-первых, необходимо выбирать часто встречающиеся в изучаемом районе виды растений, находящиеся в зоне экологического оптимума. Важно также знание их физиологии, анатомии, экологии и роли в наземных пищевых цепях. Предпочтение следует отдавать легко идентифицируемым видам с широким географическим распространением, высокой толерантностью к металлам, которые могут быть собраны во все сезоны и в достаточном для анализа количестве.

Во-вторых, необходимо оценить потенциал использования видов в качестве биоаккумуляторов и по возможности выбирать виды, которые уже известны как надежные биомониторы и для которых разработаны и стандартизированы методики сбора и подготовки к анализам.

В целом, долгосрочные схемы мониторинга, включающие контрольные (то есть относительно незагрязненные) районы, требуют определения основных путей переноса следовых элементов и основных депонирующих сред. Исследования в регионах, подверженных воздействию источников эмиссии и направленные на оценку вероятного воздействия накопления металлов на здоровье человека, требуют токситолерантных аккумуляторов, особенно среди видов растений, играющих большую роль в наземных пищевых цепях (то есть грибы, трава, овощи). Для биогеохимических исследований и общего мониторинга больших и/или отдаленных районов (например, для определения пространственно-временных вариаций в выпадении следовых элементов и для ретроспективных исследований) обычно используют только небольшое число видов растений-космополитов.

Возможности, предоставляемые для разных целей биомониторинга следовых элементов каждой группой низших или высших растений, будут обсуждаться в последующих главах. Здесь представлены только основные приемы, необходимые для начального выбора растений.

Грибы

Плодовые тела многих видов базидиомицетов (то есть съедобных и ядовитых грибов, дождевиков, веселок) могут аккумулировать следовые элементы в концентрациях, в 10–100 раз превышающих их содержание в субстрате [12, 13]. Поэтому анализ некоторых видов высших грибов незаменим для оценки содержания токсичных металлов и радионуклидов, поступающих к потребителям, особенно в районах,

где грибы являются важной составляющей рациона людей. Грибы, мицелий которых расположен в поверхностном слое почвы, могут быть полезны также для оценки поступления элементов из атмосферных выпадений и из опада. Однако есть некоторые препятствия для использования грибов в качестве биомониторов. Плодовые тела образуются только в определенные сезоны, их обилие непредсказуемо, отсутствуют стандартизированные процедуры сбора проб. Мы мало знаем об экологических факторах, влияющих на поглощение металлов мицелием (особенно у грибов-микоризообразователей) и о физиологических процессах, ответственных за перенос металлов в плодовые тела. Кроме того, некоторые виды во многих странах являются охраняемыми.

Лишайники

Эти симбиотические организмы сложены грибом (микобионт) и зелеными водорослями или цианобактериями (фотобионт), и некоторые их характеристики отвечают требованиям к идеальным чувствительным индикаторам SO_2 и других газообразных загрязнителей атмосферы. Некоторые токситолерантные виды могут накапливать следовые элементы в концентрациях, намного превышающих их физиологические потребности, и широко применяются как аккумулятивные биомониторы. В отличие от высших растений, лишайники получают большую часть воды и питательных веществ из атмосферы, и у них отсутствуют специальные органы защиты от токсикантов и механизмы выведения металлов (как, например, опадание листьев или других старых частей). Кроме того, лишайники имеют широкое географическое распространение, фотосинтетически активны в течение всего года, медленно растут и имеют длинный (десятки лет) жизненный цикл. Поэтому внутри маленького таллома они накапливают высокие концентрации находящихся в воздухе следовых элементов и других персистентных загрязнителей.

В использовании эпифитных лишайников в качестве чувствительных и аккумулятивных биомониторов (как для активного, так и для пассивного биомониторинга) накоплен огромный опыт. Однако активный мониторинг затруднен тем, что лишайники не растут в лабораторных условиях, и потому использование генетически однородного материала в стандартизированных условиях невозможно. Чувствительность лишайников к мико- и фитотоксичным поллютантам может быть недостатком для пассивного мониторинга следовых элементов в городских и промышленных районах, потому что в загрязненной среде у этих организмов снижаются темпы фотосинтеза и

дыхания, уменьшается фертильность, происходят морфологические изменения, резкое уменьшается количество видов. Хотя низкие темпы роста и большая продолжительность жизни лишайников обеспечивают концентрацию следовых элементов в талломах до уровней, легко обнаруживаемых обычными аналитическими процедурами, сложно провести оценку темпов аккумуляции токсикантов и, соответственно, использовать лишайники для ретроспективного изучения загрязнения атмосферы, так как практически невозможно определить возраст различных частей таллома.

Мхи

Как и лишайники, мхи имеют широкое географическое распространение и доступны во все сезоны. Многие виды эктогидриды (то есть не имеют внутренней проводящей системы), не имеют корней и кутикулы, и их метаболизм в значительной степени зависит от атмосферных выпадений. Поэтому в некоторых статьях, посвященных биомониторингу следовых элементов, мхи и лишайники обсуждаются вместе (например, [14, 15]). Вычислены калибровочные коэффициенты между концентрациями элементов в некоторых видах мхов и лишайников, собранных в одном и том же месте [16, 17]. Однако между мхами и лишайниками имеются существенные различия, которые нельзя игнорировать при тщательном выборе биомониторов состояния окружающей среды. Мхи часто используются как чувствительные биоиндикаторы SO_2 и других газообразных поллютантов, однако методики изучения повреждения отдельных видов, построения карт флоры и расчетов индексов чистоты атмосферы (IAP) лучше разработаны и оптимизированы для эпифитных лишайников. Для аккумулятивного биомониторинга лишайники тоже имеют ряд преимуществ, таких как высокая продолжительность жизни (живые части мхов, за исключением сфагновых, не бывают старше трех лет) и способность аккумулировать более высокие концентрации некоторых растворимых элементов. Однако преимуществом мхов является возможность определения возраста (у некоторых видов) и то, что содержание элементов в их зеленых частях отражает недавние выпадения из атмосферы. Мхи также имеют большее соотношение поверхности и массы, что обеспечивает идеальную морфологию для улавливания атмосферных частиц; некоторые виды обильны в сильно нарушенных районах, где формируется лишайниковая пустыня. Таким образом, благодаря их способности выживать и эффективно накапливать выбросы от транспорта, заводов, процессов горнодобычи и выплавки, мхи являются одними из лучших биомониторов загрязненной

среды [18]. Однако в отдаленных районах и в экосистемах с низкими темпами выпадения следовых элементов большинство частиц на поверхности мхов являются просто частицами почвы и горных пород, принесенных ветром, дождем и животными. Поэтому для надежной оценки атмосферных выпадений следует оценивать почвенную составляющую общей концентрации элементов [19]. Мхи могут культивироваться в лабораторных условиях, и их физиология известна лучше, чем физиология лишайников; поэтому экспонирование "moss-bags" («пакетов с мхом») является одним из наиболее стандартизированных методов активного мониторинга следовых элементов [20, 21].

Высшие растения

Аккумуляция следовых элементов высшими растениями (папоротниками и семенными) происходит путем поглощения корнями и листьями, а также перехвата находящихся в воздухе элементов и выпадения их на поверхность растений. У высших растений трудно разделить элементы, поступившие из воздуха и почвы, так как поглощенные из почвы следовые элементы переносятся по хорошо развитой проводящей системе. Несмотря на это, листья растений широко применяются для мониторинга загрязнения следовыми элементами как почвы, так и атмосферы. Высшие растения играют важную роль в наземных экосистемах как поглотители аэрозолей, и они очень важны как пища для людей и животных. Поэтому использование их листьев для аккумулятивного биомониторинга следовых элементов имеет большой экологический смысл. Согласно Р. Виттигу [22], высшие растения имеют ряд преимуществ перед мхами и лишайниками, а именно:

- 1) их экофизиологические характеристики лучше изучены;
- 2) определение видов обычно не требует специальных знаний;
- 3) некоторые виды благодаря деятельности человека имеют широкое географическое распространение в обоих полушариях;
- 4) они встречаются на обочинах дорог и в большинстве городских и промышленных экосистем;
- 5) генетически однородный материал легко культивируется и возобновляется для активного мониторинга;
- 6) мертвые ткани (то есть кора и опад) важны для понимания биогеохимических циклов следовых элементов и должны включаться в схемы отбора проб.

Оценка концентраций следовых элементов в высших растениях может преследовать разные цели, поэтому можно сформулировать только несколько общих правил для выбора наиболее подходящих

для мониторинга видов. При широкомасштабных исследованиях для выделения «горячих точек» в пределах менее загрязненных районов, для выявления градиентов или границ загрязненных районов, рекомендуется использовать наиболее распространенные и подверженные сильному воздействию поллютантов виды растений. Например, хвойные (*Pinus sylvestris*, *Picea abies*) встречаются в умеренных и/или бореальных районах, и хвоя разного возраста может отобрана в любой сезон. Как показано на рисунке 5.2, в районе выхода из почвы паров ртути этот металл аккумулируется в хвое кедра (*Cedrus atlantica*) в зависимости от ее возраста и высоты над уровнем почвы, отражая градиент содержания ртути в воздухе.

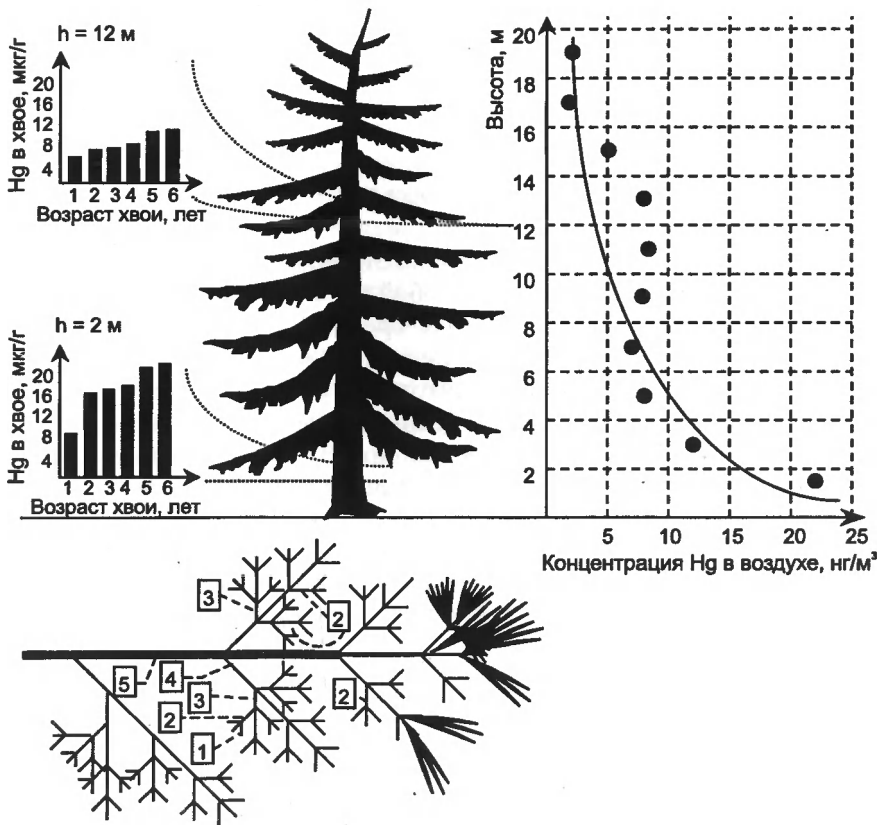


Рис. 5.2. Средние концентрации ртути в хвое кедра разного возраста, собранной с веток на высоте 2 и 12 м над землей, и профиль распределения концентраций паров ртути в воздухе, по данным [11, 37]

Растения с крупными, тонкими или покрытыми волосками листьями, такие как *Fagus sylvatica*, *Ailanthus altissima*, *Robinia pseudoacacia*, *Populus nigra italica*, также используются для мониторинга, хотя сбор образцов возможен не во все сезоны. Итальянский тополь (*P.nigra italica*), например, распространен по всему миру в городских и сельских местностях, где выращивается для украшения и защиты от ветра, и хорошо подходит для пассивного биомониторинга следовых элементов благодаря вегетативному размножению, позволяющему сбор генетически однородного материала и проведение лабораторных и полевых тестов. Кроме того, *P.nigra italica* сильно подвержен влиянию загрязнителей (из-за его габитуса и размеров) и может быть опознан на значительном расстоянии. Более того, в течение последнего десятилетия многие авторы рекомендовали использование этого вида тополя для пассивного биомониторинга, и недавно была предложена стандартизированная методика отбора проб для крупномасштабных исследований.

Схемы отбора проб

Репрезентативный сбор проб, точные и сравнимые результаты являются основным требованием к любой научной работе. Получение надежных данных о пространственно-временной динамике концентраций следовых элементов в популяциях растений является предварительным условием для биомониторинга состояния окружающей среды. Аналитические измерения следовых элементов в биологических тканях (например, атомно-абсорбционная спектрометрия) основаны на физических принципах, и для оценки их точности разработаны специальные методы (см. главу 6). Однако методов оценки качества сбора проб существует очень немного. Для определения временных или пространственных различий в концентрациях следовых элементов казалось бы необходимо проанализировать растительные пробы, собранные в разные периоды с одной и той же точки или одновременно в разных точках. Однако при взятии большого количества проб из каждой локальной популяции может обнаруживаться значительное внутривидовое варьирование данных, и тогда возникают сомнения в существовании межвидовых различий. Даже если эти различия в концентрациях следовых элементов статистически значимы, это не обязательно означает, что нагрузка в двух точках (или в два временных отрезка) различна.

Ошибки пробоотбора редко оцениваются, однако они могут превышать на порядок величин ошибки инструментального анализа.

Согласно Б. Маркерту [24], полевой сбор проб растений может внести ошибку более чем 1000%, в то время как стадии между сбором проб и инструментальным измерением (например, хранение, сушка, гомогенизирование и химическое разложение) могут вызвать ошибки в пределах 100–300%. Ошибки пробоотбора не поддаются исправлению, лишая таким образом смысла результаты последующего анализа [26].

Основные источники ошибок отбора репрезентативных проб растений в поле следующие:

1) биологическая вариабельность концентраций следовых элементов в органах и тканях отдельных особей одного вида в одной точке (как следствие разных стадий развития, генетического разнообразия, различий внутреннего транспорта химических соединений, степени экспозиции, а также сезонных, микроклиматических и микроэдафических условий);

2) пространственно-временные вариации условий среды, а также разные эдафические и генотипические особенности, которые могут влиять на доступность следовых элементов и метаболические процессы в растениях одного вида в разных экосистемах.

В полевых условиях, особенно около горных разработок и промышленных предприятий, аккумуляция металлов в листьях связана главным образом с адсорбцией металлосодержащих частиц. Поэтому в таких условиях рекомендуется сбор листьев непосредственно перед их старением. Однако в связи с тем, что отложения на поверхности могут быть смыты дождем (особенно частицы размером >1 мкм), анализ растений, собранных после обильных осадков, приведет к значительной недооценке концентраций элементов, и данные будут несравнимы с результатами, полученными в сухие периоды. Таким образом, стратегия пробоотбора должна быть не только адаптирована к цели исследования, но должна также учитывать биологическую вариабельность и факторы среды, которые могут изменить концентрации следовых элементов в организмах-биомониторах.

Без стандартизированных методик отбора растительных образцов, подобных тем, которые уже существуют на национальных и международном уровнях для мониторинга выбросов в атмосферу, состава питьевой и сточной воды, почв [27–30], невозможно достичь значимых и сравнимых результатов.

Степень пространственно-временных изменений концентраций элементов, поступающих из антропогенных или естественных источников, может быть выявлена путем сравнения с эталонными районами, историческими методами (то есть при помощи банка образцов, годичных колец деревьев) или с фоновыми значениями концентраций следовых элементов в образцах того же вида растения. Рекомендуется

по возможности включать фоновый район или соседние контрольные площади в план сбора проб.

Планирование стратегии пробоотбора и конкретных методик сбора растительных образцов обсуждаются в значительном количестве публикаций [1, 20, 24–28, 31–33], и в последующих главах будут приведены несколько детальных примеров. Поэтому здесь даны только общие предложения по схемам пробоотбора.

При широкомасштабном мониторинге, особенно в районах, где мало известно о выпадении следовых элементов и нельзя сделать никаких предположений, может быть осуществлен обширный пробоотбор с использованием сетки [2–3, 30, 34–36] (рис. 5.3). Сетка хорошо подходит для стационарных популяций (например, растительных), так как равномерное пространственное распределение площадей обеспечивает наглядное представление аналитических результатов. В Программе мониторинга и оценки окружающей среды (Environmental Monitoring and Assessment Program, EMAP), разработанной Агентством окружающей среды США, например, используется треугольная сетка с расстоянием между точками около 27 км (одна точка сетки на 635 км²). Сеть пробных площадей расположена таким образом, чтобы обеспечить равномерное покрытие всей территории США и чтобы пробные площади были выбраны случайно во всех экосистемах [3]. EMAP имеет значительно более широкие возможности, чем большинство проектов биомониторинга, обеспечивающих идентификацию элементов только на региональной основе, эта схема пробоотбора может быть адаптирована к глобальному так же, как и к региональному или локальному уровням.

Выбор типов систематических схем пробоотбора по сетке (см. рис. 5.3) зависит от знаний об экосистемах, а также о климатических и других экологических факторах и предположений о возможных источниках и пространственном распределении следовых элементов в изучаемом районе. Шаг сетки варьирует в зависимости от размеров изучаемого района, целей пробоотбора и финансовых ресурсов. Как правило, сетка для загрязненных районов имеет меньший шаг по сравнению с отдаленными районами, даже если расходы возрастают экспоненциально с уменьшением размера ячеек. Однако обычно перед принятием решения о размерах и разрешении сетки, а также о выборе комбинированной или систематической схемы отбора проб необходимо проведение рекогносцировочного пробоотбора.

Часто предпочтение отдается субъективной схеме пробоотбора, а не жесткому плану с использованием сетки, особенно когда сетка не отражает вариабельность экологических факторов или придает мало значения площадям, для которых уже имеются данные об источни-

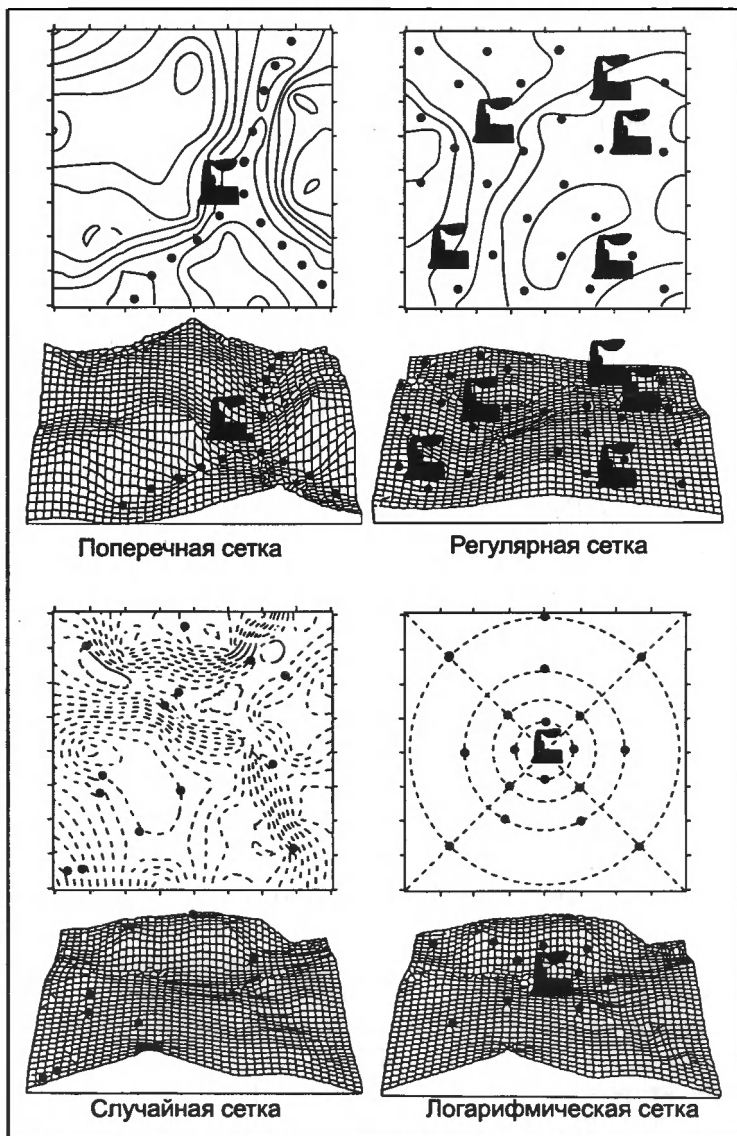


Рис. 5.3. Примеры сеток отбора проб растений для биомониторинга

ках выбросов или выпадении следовых элементов. Например, круговые сетки применяются обычно вокруг важных точечных источников выбросов; точки пробоотбора располагаются на пересечениях

концентрических кругов с главными румбами компаса. Однако наиболее надежный и экономически эффективный пробоотбор для биомониторинга следовых элементов осуществляется комбинированием регулярного экстенсивного фонового скрининга и сети пробных площадей (например, трансекты или случайные точки), заложенных в соответствии с положением источника (источников) выбросов, направлением преобладающих ветров и особенностями рельефа. Сбор растений с представляющих интерес площадей должен быть основан на доступной информации и быть как можно более тщательным. Однако в загрязненной городской и промышленной среде иногда необходим сбор почти всех подходящих и доступных образцов.

При выборе пробных площадей должны приниматься во внимание их доступность, потенциальная опасность и безопасность для персонала, а также способность экосистем к самоподдержанию под влиянием существующих факторов и возможных будущих стрессов. Каждая точка должна быть типична для своего окружения и не должна подвергаться влиянию соседних источников, таких как дороги или жилые постройки. При экстенсивных программах фонового биомониторинга места отбора проб должны выбираться в 200–300 м от основных дорог, промышленных и жилых районов и отклоняться от теоретической точки пробной сетки не более чем на 10–20% от ширины ячеи.

Контроль качества пробоотбора

Для получения значимых и сравнимых результатов пробоотбор должен быть репрезентативным, воспроизводимым и точным. К сожалению, репрезентативность, надежность и точность пробоотбора обычно обратно пропорциональны затратам. Поэтому ограниченные финансовые ресурсы и время часто приводят к неадекватности:

1) сбора имеющихся данных о климате, экосистемах и загрязнителях среды;

2) предварительных исследований района с целью оценки разнообразия экосистем, распространения подходящих организмов-биомониторов и расположения источников эмиссии;

3) предварительного тестирования и статистической оценки биологической и экологической вариабельности, эффективности схемы пробоотбора и стандартизации методов сбора проб.

Значительное количество недавних исследований [16, 19, 20, 24, 26, 32, 33, 37–39] внутривидовой вариабельности концентраций элементов в растениях установило коэффициенты их вариации от 10 до

40%. На площадях со сходным микроклиматом и другими факторами среды, флуктуации содержания элементов в растениях одного вида связаны в первую очередь с возрастом растений (то есть временем экспозиции), а также микроэдафическими и генетическими различиями. Однако для высказывания суждений в контексте биомониторинга следовых элементов необходимо решить, отражают ли наблюдаемые изменения загрязнение среды, или они являются частью естественных флуктуаций, присущих системе. Таким образом, должна быть сделана оценка базовых уровней следовых элементов (которые предположительно являются постоянными по крайней мере в течение периода сбора проб) в выбранных видах растений, и для этой цели рекомендуется проведение рандомизированного пробоотбора внутри популяции. Статистически случайные пробы могут быть получены делением пробной площади по меньшей мере на 100 индивидуальных квадратов, из которых с использованием генератора случайных чисел выбирается некоторое количество квадратов, достаточное для получения репрезентативных проб. Если исследуемые виды не растут на выбранном квадрате, пробы собирают с соседних квадратов, перемещаясь по направлению часовой стрелки.

Если требуется получить среднее значение смешанной пробы, может быть смешано несколько случайно отобранных проб; из такой пробы в лаборатории отбирается и анализируется достаточное количество индивидуальных проб. Однако, хотя объединение нескольких индивидуальных проб в смешанную пробу значительно уменьшает стоимость анализов, оно приводит также к потере ценной информации и может привести к неверным выводам. Следовательно, важно, чтобы количество анализов индивидуальных проб было достаточно для определения дисперсии и адекватного доверительного интервала для полученных значений.

Сбор систематических серий проб необходим для получения фундаментальных знаний о вариабельности содержания следовых элементов в данном растении (или частях растения) как функции пространства и времени (например, о химическом составе листьев деревьев различного возраста, положения или экспозиции). На рисунке 5.4 показано варьирование (коэффициент вариации, %) концентраций кальция и свинца в листьях дуба (*Quercus ilex*), собранных в разные сезоны, с разных деревьев, с разных сторон кроны и с разных частей ветвей. Так как биологическая вариабельность обычно существенно превышает вариабельность, вызванную пробоподготовкой или аналитическими ошибками, для формирования стратегии пробоотбора могут быть важны предварительные анализы систематических проб. На этой стадии увеличение дисперсии концентраций следовых элементов

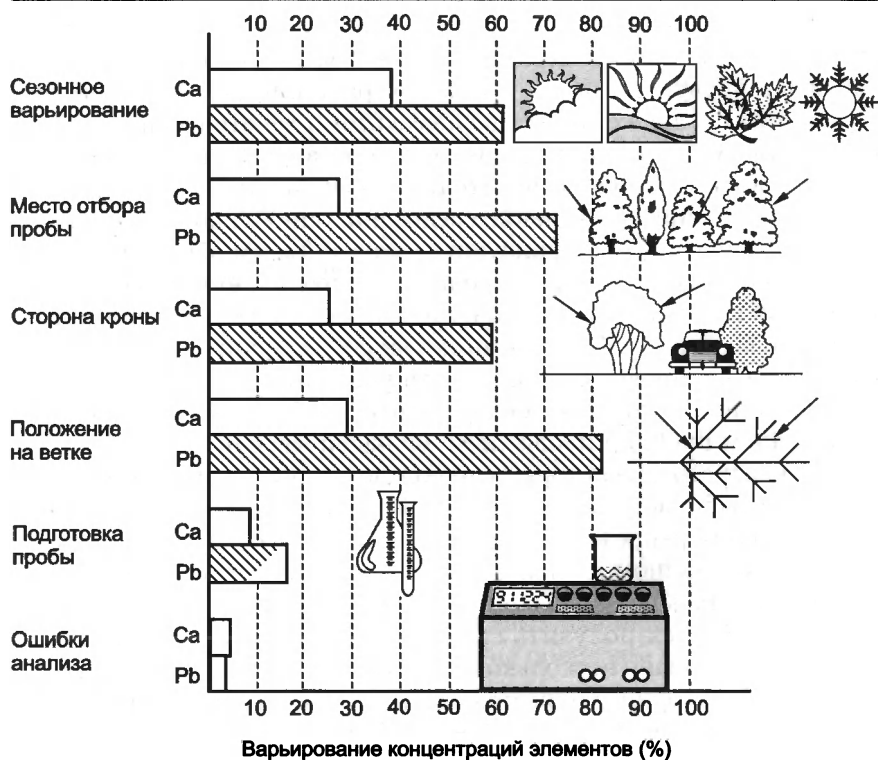


Рис. 5.4. Варьирование валовых концентраций кальция и свинца (мкг/г) в листьях *Quercus ilex*, собранных в разные сезоны, с разных деревьев, разных сторон кроны и с разных участков веток в сравнении с варьированием, обусловленным процессами пробоподготовки и анализа

в отдельных пробах может указывать на загрязнение среды на уровне, который не может быть обнаружен статистически значимой вариацией в данных объединенной выборки. Также если распределение аналитических результатов серии индивидуальных проб не соответствует нормальному, они могут быть трансформированы для получения нормального распределения с постоянной дисперсией, в то время как при изучении временных трендов с объединенными пробами могут возникать некоторые статистические проблемы [40].

Обычно количество собираемых образцов зависит от вариабельности концентраций следовых элементов, а также от желаемой точности результатов. Оно может быть вычислено по формуле:

$$n = (ts/p)^2,$$

где n – количество образцов, t – критерий Стьюдента (например, $t=1,98$ для статистической значимости 95%), s – стандартное отклонение, вычисленное по результатам предварительного анализа концентраций элементов (по меньшей мере 20 индивидуальных образцов, собранных, подготовленных и проанализированных с помощью одного метода), p – желаемая точность относительно среднего арифметического, выраженная в процентах.

Повторяемость пробоотбора может быть оценена при сборе на нескольких площадях двойных образцов в соответствии с четко определенной методикой. В лаборатории обе пробы делятся пополам, и обе половины подготавливаются и анализируются отдельно (то есть получают 4 аналитических измерения с одной площади). Затем повторяемость пробоотбора может быть оценена путем вычисления дисперсии с использованием классического гнездового метода однофакторного дисперсионного анализа или, еще лучше, робастным дисперсионным анализом [25, 41].

Кроме репрезентативности и повторяемости, пробоотбор должен также иметь приемлемый (для целей биомониторинга) уровень систематической погрешности. Точность пробоотбора крайне важна, если элементный состав растений-биомониторов в изучаемом районе планируется сравнивать с литературными данными или использовать для проверки соответствия правовым нормам. Систематическую ошибку пробоотбора трудно оценить, так как концентрации следовых элементов в растениях в поле неизвестны и варьируют в пространстве и времени. Возможным способом проверки является независимая оценка среднего элементного состава растительных образцов, собранных последовательно в одной и той же экосистеме разными исследователями. Такие межлабораторные эксперименты были бы очень полезны для тестирования и оценки наиболее надежных методов пробоотбора и разработки детальных руководств для обработки растительных образцов перед химическим разложением и анализом.

Выбор адекватной стратегии пробоотбора (включая количество площадей, сроки и частоту сбора проб) во многом определяется целью конкретной программы биомониторинга. Однако некоторые практические детали необходимо помнить при пробоотборе для анализа следовых элементов.

1. Пробы должны быть собраны с растений определенного и одинакового возраста (и/или фенологического состояния), степени экспозиции, на одной высоте над уровнем почвы и иметь объем, необходимый для проведения повторных анализов.

2. Сбор не должен производиться во время дождя. Погодные условия во время пробоотбора должны быть относительно постоянны;

необходимы наблюдения за погодой в течение нескольких дней перед сбором, особенно если планируется анализировать непромытые образцы.

3. Необходимо избегать загрязнения проб (например, от инструментов для сбора и тары), адсорбции элементов на стенках контейнеров или улетучивания, вызванного микробиологической активностью или перегревом во время транспортировки и хранения.

4. Пробы должны быть обработаны как можно быстрее после сбора или храниться и консервироваться так, чтобы подавить биологическую активность и предотвратить улетучивание элементов.

5. Необходимо собрать репрезентативные пробы верхнего (1–2 см) слоя почвы для оценки вклада элементов из частиц почвы в общие концентрации, измеренные в растительных пробах.

Очистка проб

Одна из наиболее серьезных проблем биомониторинга следовых элементов, особенно в сухих и пустынных районах, – загрязнение растительных образцов частицами почвы. В Средиземноморских странах, например, количество находящейся в воздухе почвенной пыли летом может быть очень высоким, и необходимы определенные меры предосторожности для получения сравнимых данных для проб растений из разных местообитаний или собранных в одном местообитании, но в разное время. К сожалению, в прошлом вклад почвенных частиц в общие концентрации элементов в растениях рассматривался редко. Поэтому если цифры, приведенные в литературе в качестве фоновых для непромытых образцов мхов, лишайников и высших растений (особенно коры деревьев), отнести к концентрациям в них алюминия, титана или железа, то результирующие величины, независимо от видов и применявшихся аналитических методов, в большинстве своем возрастают при продвижении от субтропических дождевых лесов к сельскохозяйственным землям, лишенным растительности территориям и пустыням [19, 43]. Концентрации некоторых следовых элементов в почве более чем на три порядка величины выше таковых в тканях растений (см. рис. 1.3), поэтому можно сравнивать только результаты анализа образцов без значительного загрязнения почвой (как правило, содержащие 100–150 мкг/г алюминия и/или несколько мкг/г титана или циркония).

Таким образом, при обсуждении пробоподготовки обычно возникает вопрос: следует ли чистить образцы? Наиболее логичными решениями, по-видимому, являются сухая или влажная очистка кис-

тью, протираание, обдувание или промывание в различных средах, предотвращающих влияние загрязнения частицами почвы [43–46]. Однако не существует определенных правил очистки, которые могли бы применяться для любых растений-биомониторов и для любых проектов биомониторинга. В литературе описано огромное разнообразие методов очистки растительных образцов, среди которых наиболее обычны промывание водой (водопроводной, дистиллированной, деионизированной), моющими средствами и разбавленными кислотами. Предложено также использование ультразвуковой ванны, но при этом возможно повреждение тканей растения и вымывание элементов в моющий раствор.

Среди методов, предложенных для улучшения эффективности промывания растений, в качестве наиболее эффективного, безопасного и требующего наименьших затрат денег и времени недавно было рекомендовано промывание дистиллированной водой [44]. Тем не менее, эффективность промывания очень трудно оценить; промывание одного и того же типа растительного материала с одинаковой продолжительностью, при одинаковой температуре и с одинаковым моющим агентом может привести к разным результатам [26]. Таким образом, множественность используемых методов очистки также является препятствием для проведения надежных сравнений результатов биомониторинга.

Также весьма сложно провести сравнимые серии промываний, так как «смываемость» адсорбированных загрязнителей зависит от многих факторов, таких как тип атмосферного загрязнения, способ выпадения, подъем с поверхности частиц почвы, погодные условия, структура поверхности растений, а также от того, сухой или свежий растительный материал используется. Например, на листьях деревьев частицы обычно концентрируются около главных неровностей (жилок) верхней поверхности. В то время как большое количество субмикронных частиц (которые часто составляют малую часть осажденной массы, но вносят существенный вклад в концентрации следовых элементов в непромытых образцах) трудно смыть, более крупные частицы ($> 1\text{ мкм}$) легко удаляются.

Более того, детальными исследованиями хвои [47] было показано, что частицы аэрозолей могут адсорбироваться на ней или погружаться в эпикутикулярный восковой слой, делая, таким образом, промывание водой весьма неэффективным и редко воспроизводимым. Тем не менее, после удаления воскового слоя (встряхиванием в течение одной минуты в хлороформе) хвоинки были полностью очищены от поверхностного загрязнения, в то время как внутреннее содержание некоторых элементов оставалось относительно постоянным даже в хвое разного возраста и с разных площадей.

При физиологических и токсикологических исследованиях, однако, очистка растений является обязательной ступенью, так как фракция элементов, адсорбированных на поверхности, должна быть отделена от внутритканевой фракции. Предварительное промывание необходимо также при оценке элементного состава корней или оценке различий между воздушным и почвенным загрязнением растений.

Таким образом, окончательных выводов по поводу необходимости предварительного промывания растений для биомониторинга следовых элементов до сих пор не сделано [26]. Однако для оценки переноса элементов по пищевым цепям лучше, по-видимому, анализировать промытые образцы. Соответственно, для большинства исследований окружающей среды должны анализироваться непромытые растительные образцы, так как:

1) оценка концентраций элементов в адсорбированных растениями частицах от промышленных предприятий, горнодобычи или транспорта является основной целью биомониторинга;

2) попытки стандартизации методов промывки растений к настоящему времени безуспешны, и поэтому промывание приводит к большей вариабельности результатов и затрудняет их сравнение;

3) промывание нельзя применять к лишайникам и мхам, так как оно вызывает значительную потерю элементов из этих биомониторов.

Однако, даже если метод подготовки проб не предусматривает промывания, растительные пробы всегда должны быть тщательно разобраны в лаборатории для удаления крупных частиц почвы, подстилки, коры, мха или для отделения выбранного вида эпифитного лишайника от других видов.

Загрязнение образцов растений частицами почвы

Если измеренные концентрации литофильных элементов (таких как алюминий, титан и цирконий) в растениях находятся значительно выше фоновых значений, то это с большой долей вероятности означает, что пробы загрязнены частицами почвы. Для сравнения образцов, собранных одновременно в разных местообитаниях или в разное время в одном и том же местообитании, возможное загрязнение почвой должно быть минимизировано. Однако оценка вклада элементов из почвенных частиц, адсорбированных на поверхности листьев, мхов и лишайников также может быть необходима для определения реальных фоновых концентраций элементов из атмосферных выпадений и для выявления взаимоотношений между элементами. Это

является предпосылкой для дифференциации антропогенных и естественных источников элементов в изучаемом районе.

Для оценки загрязнения растений почвенными частицами можно взвесить осадок, полученный при промывке растительных проб, или остаточную золу. Еще надежнее аналитическое определение в каждой пробе концентраций элементов-индикаторов почвы (алюминий, титан, плутоний, скандий, цирконий, железо или кремний) вместе с интересующими элементами [19, 42, 48–50]. Затем можно вычислить отношение этих значений к концентрациям элемента-маркера в загрязняющей почве (минерализованной и проанализированной по той же методике, что и растения) или к среднему содержанию элемента в земной коре (см. табл. 1.1). Алюминий и титан обычно рассматриваются как наиболее важные составляющие земной коры, и их значение для метаболизма растений весьма ограничено (за исключением районов, подверженных действию кислотных выпадений и/или антропогенному загрязнению этими элементами). Вычисляем коэффициент обогащения (EF): $EF = (C_x/C_{Al})$ растительного образца / (C_x/C_{Al}) почвы или земной коры, где концентрация исследуемого элемента C_x в растении отнесена к концентрации алюминия C_{Al} (или титана) в этом же растении, а это отношение, в свою очередь, разделено на соответствующее отношение этих элементов в почве или земной коре. Как правило, чем ближе коэффициент обогащения к единице, тем более вероятно почвенное происхождение рассматриваемого элемента. Предполагается, что значения намного выше единицы являются показателем атмосферного загрязнения.

Существует другой метод оценки почвенных частиц, адсорбированных на поверхности растений и/или уловленных мхами и лишайниками; он также может быть использован для минимизации эффекта почвенного загрязнения [19, 42]. Предполагается, что самые низкие концентрации алюминия или титана, измеренные в растительных образцах из района исследования (или литературные значения, которые являются фоновыми для алюминия и титана для изучаемых видов) не включают твердую (находящуюся в виде частиц) фракцию этих элементов (то есть, являются действительно фоновыми значениями). Любое превышение алюминия и титана над установленными фоновыми значениями приписывается адсорбированным или уловленным частицам почвы в каждом образце. Зная химический состав тонкой (<200 мкм) фракции поверхностного слоя почвы, собранной в том же районе, что и растения, и проанализированной по той же методике, можно вычислить массу почвенных частиц, загрязняющих пробу. После этого можно вычислить более реалистичные концентрации следовых элементов в растениях путем вычитания из

исходных концентраций каждого элемента в растительных образцах количеств, присутствующих в частицах загрязняющей почвы.

Более надежные оценки массы почвы на растениях могут быть получены путем определения концентраций в растениях элементов (например, титана, скандия или плутония) с экстремально низким поглощением корнями и абсорбцией листьями [50–53] и расчета распределений размеров частиц в почве как элемента-маркера почвы, так и изучаемого элемента. Так как концентрации титана могут быть измерены обычными атомно-абсорбционными (или эмиссионными) спектрометрами, это наиболее широко используемый маркер, особенно для изучения путей миграции металлов в пастбищном животноводстве. Почва, невольно заглатываемая коровами и овцами, может составлять более чем 20% их потребления (при пересчете на сухую массу), и на загрязненных землях до 80% поглощенного свинца, мышьяка и других токсичных элементов может поступать с заглатываемой почвой [55]. В этом случае количество грамм почвы на килограмм сухой травы вычисляется делением концентраций титана в килограмме сухой травы на концентрацию в грамме почвы. Как правило, собирается поверхностный (0,5–1 см) слой почвы, из которого отделяются и анализируются мелкие частицы (< 150–200 мкм, то есть те, которые легко поднимаются в воздух с поверхности почвы), которые в свою очередь делятся на размерные классы. Затем оценивается масса почвы в растении, исходя из концентраций элемента в частицах разного размера и взвешенного среднего, где весовые коэффициенты основаны на массе [54].

Оценка загрязнения растительных образцов почвой является необходимой частью любой программы биомониторинга. Однако важно отметить, что все методы, использованные для оценки вклада элементов из почвенных частиц, содержат некоторую неопределенность. Фактически все они основываются на следующих предположениях: 1) распределение элемента в частицах почвы соответствует таковому в частицах почвенной пыли, находящейся в воздухе или на поверхности листьев; 2) элементы, используемые как почвенные маркеры, распределены в почвенных частицах разных размеров таким же образом, как и интересующие исследователя элементы.

Сушка, гомогенизация и хранение проб

Собранные пробы должны быть защищены от микробиального разложения, загрязнения следовыми элементами или их потери. Поэтому они должны быть помещены в очень чистые контейнеры и как

можно быстрее транспортированы в лабораторию. Хотя полевые растительные пробы могут храниться в течение нескольких дней при 4°C перед обработкой, лучше их немедленно чистить, разбирать и сушить. В отличие от концентраций следовых элементов в животных тканях, которые часто пересчитывают на единицу сырой массы, концентрации в растительных тканях обычно пересчитывают на единицу сухой массы. Высушивание не только защищает пробы от микробного разложения, но и обеспечивает лучшую воспроизводимость аналитических результатов. Метод сушки должен выбираться в зависимости от определяемых элементов. Сушка при 40–50°C в вакууме, или сублимационная сушка, подходит для определения большинства элементов, хотя есть некоторые данные о том, что при этом могут быть потери некоторых элементов, например, селена. Однако если селен и другие легколетучие элементы не рассматриваются, пробы необходимо сушить в сушильных шкафах при температурах значительно выше 40–50°C. Растительные образцы иногда озоляют при температурах 400–800°C. Хотя озоление при высоких температурах может привести к потерям таких элементов, как мышьяк, кадмий, хром и медь, этот метод рекомендуется при невысокой чувствительности доступного аналитического оборудования. Фактически, озоление позволяет проанализировать намного большее количество проб, так как концентрирует элементы намного выше уровней определения и улучшает репрезентативность результатов [45].

Для достижения однородного распределения элементов внутри растительной пробы ее обычно гомогенизируют, даже если растирание или размалывание представляют собой дополнительный риск загрязнения пробы вследствие абразивного истирания растирающих материалов (нержавеющая сталь, агат, оксид циркония, титан и другие). Не существует стандартизированных методов гомогенизации, так как растительные материалы могут быть весьма различны; методы обычно выбирают исходя из количества, размера и твердости образцов. Для материалов, которые трудно растирать (особенно с помощью ступки и пестика), была предложена предварительная обработка жидким азотом [24]. Однако эта процедура очень дорогая и, кроме того, может вызывать конденсацию следовых элементов из атмосферы и, следовательно, загрязнение проб. По возможности следует использовать тефлоновые инструменты для пробоотбора, мельницы и шарики. Существуют также очень сложные и дорогие инструменты для измельчения (например, вихревые мельницы), но их использование оправдано только в лабораториях, производящих стандартные образцы, но не для рутинной подготовки растительных образцов для биомониторинга.

Во время измельчения растительный материал превращается в мелкие частицы (обычно менее 100 мкм) и затем тщательно перемешивается для гомогенизации распределения элементов в пробе. Гомогенность материала должна быть тщательно проверена путем анализа нескольких навесок из одного образца, так как, хотя масса исходного образца может быть несколько сотен граммов, для анализа обычно используют навески массой порядка нескольких сотен миллиграммов.

Высушенные и измельченные пробы могут храниться в течение неопределенно долгого времени в сосудах из темного стекла или в чистых пластиковых контейнерах (в темном месте) в эксикаторах при комнатной температуре или при 4°C. Для обеспечения стабильности пробы можно стерилизовать гамма-излучением [24], и сосуды (с пластиковой прокладкой для предотвращения попадания влаги) заполнять чистым сухим азотом. Долговременная стабильность может быть позже проверена определением содержания воды. Для очень летучих элементов хранение может быть надежным; в этом случае должны предприниматься другие специальные меры предосторожности.

Часто во время хранения пробы разделяются на гранулометрические фракции. Поэтому контейнеры необходимо встряхивать несколько раз перед взятием навесок, или, еще лучше, положить тефлоновый шарик в каждый контейнер перед его наполнением для облегчения последующей гомогенизации.

Для предотвращения потерь проб, их неправильной идентификации или небрежного обращения должны быть обеспечены надлежащая маркировка проб и их безопасное хранение. Тщательная система документации особенно необходима, если предполагается использовать пробы для судебных разбирательств.

Заключение

К сожалению, повышенное внимание к современному эффективному аналитическому оборудованию и контролю качества аналитических результатов не сопровождается разработкой надежных стандартизированных методов сбора репрезентативных проб и их тщательной подготовки. Хорошо известно, что последние процедуры могут быть источником наибольших ошибок в общих результатах биомониторинга. Поэтому неудивительно, что некоторые очень точные и воспроизводимые измерения следовых элементов в растениях плохо используются (если используются вообще) вследствие некачественного пробоотбора или методов пробоподготовки. Для улуч-

шения научной и юридической приемлемости и экономической эффективности биомониторинга очень важно, чтобы существенные ресурсы (научные и финансовые) были направлены на усовершенствование (по крайней мере, в первую очередь) схем отбора проб, улучшения его повторяемости и точности, даже если это подразумевает снижение воспроизводимости методов химического анализа.

Больше внимания и ресурсов должно уделяться схеме проекта биомониторинга в целом. Это необходимо для уверенности в том, что проект имеет четкую концептуальную основу и рассматривает широкий спектр биологических, экологических, социальных и экономических факторов. Лишь в этом случае биомониторинг получит должный статус в экологических исследованиях и управлении окружающей средой.

Литература

1. Markert B ed. Environmental Sampling for Trace Analysis. Weinheim: VCH, 1994.
2. Stevens DL. Implementation of a national monitoring program. J Environ Manage 1994; 42:1-29.
3. Messer JJ, Linthurst RA, Overton WS. An EPA program for monitoring ecological status and trends. Environ Monit Assess 1991; 17:67-78.
4. Hellowell JM. Biological Indicators of Freshwater Pollution and Environmental Management. London: Elsevier Appl Sci Publ., 1986.
5. Förstner U, Wittmann GTW. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
6. Ernst WHO. Metal fluxes to coastal ecosystems and the response of coastal vegetation. In: Huiskes AHL, Blom CWPM, Rozema J, eds. Vegetation between Land and Sea. Dordrecht: Junk Publ., 1987:302-310.
7. Worf DL, ed. Biological Monitoring for Environmental Effects. Lexington: DC Heath & Co., 1980.
8. Behar JV, Schuck EA, Stanley RE et al. Integrated exposure assessment monitoring. Environ Sci Technol 1979; 13:34-39.
9. Wiersma GB, Frank CW, Case MJ et al. The use of simple kinetic models to help design environmental monitoring systems. Environ Monit Assess 1984; 4:233-255.
10. Bargagli R. Mercury emission in an abandoned mining area: assessment by epiphytic lichens. In: Cheremisinoff PN, ed. Encyclopedia of Environmental Control Technology. IV. Hazardous Waste Containment and Treatment. Houston: Gulf Publ Co., 1990:613-640.
11. Bargagli R. Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emission of mercury. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:293-308.
12. Stijve T, Besson R. Mercury, cadmium and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. Chemosphere 1976; 2:151-158.

13. Bargagli R, Baldi F. Mercury and methylmercury in higher fungi and their relation with the substrata in a cinnabar mining area. *Chemosphere* 1984; 13:1059-1071.

14. Puckett KJ. Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. *Bibl Lichenol* 1988; 30:231-267.

15. Tuba Z, Csintalan Z. Bioindication of road motor traffic caused heavy metal pollution by lichen transplants. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:329-341.

16. Folkesson L. Interspecies calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements. *Water Air Soil Pollut* 1979; 11:253-260.

17. Steinnes E. Some aspects of biomonitoring of air pollutants using mosses, as illustrated by the 1976 Norwegian survey. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:381-394.

18. Thomas W. Representativity of mosses as biomonitor organisms for the accumulation of environmental chemicals in plants and soils. *Ecotox Environ Safe* 1986; 11:339-346.

19. Little P, Martin MH. Biological monitoring of heavy metal pollution. *Environ Pollut* 1974; 6:1-19.

20. Hynninen V. Monitoring of airborne metal pollution with moss bags near an industrial source at Hariavalta, south-west Finland. *Ann Bot Fennici* 1986; 23:83-90.

21. Bargagli R, Brown DH, Nelli L. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environ Pollut* 1995; 89:169-175.

22. Wittig R. General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:3-27.

23. Wagner G. Large-scale screening of heavy metal burdens in higher plants. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:425-434.

24. Markert B. Instrumental analysis of plants. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:65-103.

25. Ramsey MH. Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Appl Geochem* 1993; 2:149-153.

26. Djingova R, Kuleff I. On the sampling of vascular plants for monitoring of heavy metal pollution. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:395-414.

27. Gomez A, Leschber R, L'Hermite P, eds. *Sampling Problems for the Chemical Analysis of Sludge, Soils and Plants*. London: Elsevier Appl Sci Publ., 1986.

28. Keith LH, ed. *Principles of Environmental Sampling*. Washington DC: Am Chem Soc., 1988.

29. Fränzele O. Representative sampling of soils in the Federal Republic of Germany and the EC Countries. In: Lieth H, Markert B, eds. *Element Concentration Cadasters in Ecosystems*. Weinheim: VCH, 1990:63-72.

30. Baiulescu GE, Dumitrescu P, Zugravescu PG. Sampling. New York: Ellis Horwood, 1991.
31. ACS. Principles of Environmental Sampling. Washington DC: Am Chem Soc., 1990.
32. Markert B, Klausmeyer M. Variations in the elemental composition of plants and computer aided sampling in ecosystems. *Toxicol Environ Chem* 1990; 25:200-212.
33. Ernst WHO. Element allocation and (re)translocation in plants and its impact on representative sampling. In: Lieth H, Markert B, eds. *Element Concentration Cadasters in Ecosystems*. Weinheim: VCH, 1990:17-40.
34. Keith LH. *Environmental Sampling and Analysis: a Practical Guide*. Chelsea: Lewis Publ., 1991.
35. Scholz RW, Nothbaum N, May TW. Fixed and hypothesis-guided soil sampling methods. Principles, strategies, and examples. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:335-345.
36. Rühling E, ed. *Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe. Estimations Based on Moss Analysis*. *NORD* 1994; 9:1-53.
37. Bargagli R, Barghigiani C, Maserti BE. Mercury in vegetation of the Mount Amiata area (Italy). *Chemosphere* 1986; 15:1035-1042.
38. Bargagli R, Iosco FP, D'Amato ML. Zonation of trace metal accumulation in three species of epiphytic lichens belonging to the genus *Parmelia*. *Cryptogamie, Briol Lichénol* 1987; 8:331-337.
39. Tuba Z, Csintalan Z, Nagy Z et al. Sampling of terricolous lichen and moss species for trace element analysis, with special reference to bioindication of air pollution. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:415-434.
40. Bignart A, Gothberg A, Jensen S et al. The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: a retrospective study of twenty years pollution monitoring. *Sci Total Environ* 1993; 128:121-139.
41. Ramsey MH, Thompson M, Hale M. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *J Geochem Expl* 1992; 44:23-36.
42. Bargagli R. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. *Sci Total Environ* 1995; 176:121-128.
43. Camerlynck R, Kiekens L. Problems encountered with sampling of plants for ICP trace element analysis. In: Gomez A, Leschber R, L'Hermite P, eds. *Sampling Problems for the Chemical Analysis of Sludge, Soils and Plants*. London: Elsevier Appl Sci Publ., 1986:45-51.
44. Porter JR. Evaluation of washing procedures for pollution analysis of *Ailanthus altissima* leaves. *Environ Pollut* 1986; 12:145-202.
45. Azcue J, Mudroch A. Comparison of different washing, ashing and digestion methods for the analysis of trace elements in vegetation. *Int J Environ Anal Chem* 1994; 57:151-162.
46. Arthur WJ, Alldredge AW. Importance of plutonium contamination on vegetation surfaces at Rocky Flats, CO. *Environ Exp Bot* 1982; 22:33-38.

47. Wytttenbach A, Bajo S, Tobler L et al. Major and trace element concentrations in needles of *Picea abies*; levels, distribution, functions, correlations and environmental influences. *Plant Soil* 1985; 85:313-325.

48. Gorham E, Tilton DL. Major and minor elements in *Sphagnum fuscum* from Minnesota, Wisconsin and North Saskatchewan. *Bull Ecol Soc Am* 1978; 53:112-127.

49. Olmez I, Gulovali CM, Gordon GE. Trace element concentrations in lichen near a coal-fired power plant. *Atmos Environ* 1985; 9:1663-1669.

50. Cary EE, Grunes DL, Bohman VR et al. Titanium determination for correction of plant sample contamination by soil. *Agron J* 1986; 78:933-936.

51. Senesi N, Padovano G, Brunetti G. Scandium, titanium, tungsten and zirconium content in commercial inorganic fertilizers and contribution to soil. *Environ Technol Lett* 1988; 9:1011-1020.

52. Pinder JE III, McLeod KW. Mass loading of soil particles on plant surfaces. *Health Phys* 1989; 57:935-942.

53. Wytttenbach A, Schleppi P, Bucher H et al. The accumulation of the rare earth elements and of scandium in successive needle age classes of Norway Spruce. *Biol Trace Elem Res* 1994; 41:13-29.

54. Hinton TG, Kopp P, Ibrahim S et al. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. *Health Phys* 1995; 68:523-531.

55. Thornton I, Abrahams P. Soil ingestion - A major pathway of heavy metals into livestock grazing contaminated land. *Sci Total Environ* 1983; 28:287-294.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ

Введение

На фоне роста разрешающей способности и надежности современных аналитических методов недооценивается тот факт, что многие аналитические данные, даже будучи весьма точными, ненадежны и имеют весьма малое значение для биомониторинга. Без рациональной формулировки проблем изучения окружающей среды и использования адекватных процедур сбора и анализа проб расходы огромных сумм денег на покупку современного оборудования, выполнение проверок и планов контроля качества не обеспечивают надежности результатов биомониторинга. Химические свойства растительных образцов требуют разумной степени точности анализа, но возможности методов измерения следовых элементов должны быть приведены в соответствие со степенью репрезентативности, надежности, точности отбора и подготовки проб. Например, бессмысленно искать «истинные» концентрации (точные до многих знаков после запятой) элемента в данном виде растения с отдельной площади, если это значение не рассматривается в контексте биологических и экологических факторов, влияющих на биодоступность элемента и аккумуляцию в растительных тканях во времени и пространстве. Таким образом, каждое исследование требует разработки соответствующей концептуальной основы и правильного планирования эксперимента. Г. Иенгар [1] не без оснований написал, что «отсутствие мультидисциплинарного подхода является ахиллесовой пятой исследований следовых элементов в биосистемах».

Предыдущая глава была посвящена отбору и подготовке проб, в этой же главе будут рассмотрены аналитические методы, а также детали предварительной обработки проб, инструментального анализа и оценки данных. Однако в связи с комплексностью и постоянным развитием методов мультиэлементного инструментального анализа будет дана только общая информация о наиболее обычных методах, используемых для определения отдельных элементов или их групп

в растительных и других пробах. Более подробно читатель может ознакомиться с этими методами в специальной литературе (например, [2-5]).

Чувствительность методов определения следовых элементов редко вызывает нарекания, так как в настоящее время существует много хороших аналитических приборов, и некоторые растения-биомониторы (особенно мхи и лишайники) способны аккумулировать следовые элементы в концентрациях порядка *ppm*. Часто предпочтение следует отдавать относительно легким, быстрым и недорогим аналитическим методам, тем самым сберегая время и ресурсы для предотвращения ошибок в сборе и подготовке проб, статистической обработке и интерпретации данных.

В целом, большое количество надежных аналитических определений или экспериментальных тестов для оценки биологической вариабельности и влияния факторов среды на концентрации следовых элементов предпочтительнее, чем малое количество дорогих инструментальных анализов, дающих очень точные результаты. Желательно также измерить концентрации широкого спектра элементов, так как важной задачей биомониторинга часто является определение фоновых значений для как можно большего количества параметров среды.

Рекомендуется также тщательно хранить растительные образцы для гарантии качества анализа, определения фоновых данных и для более надежной ретроспективной оценки изменения уровней следовых элементов в окружающей среде. Также очень важно избегать потерь элементов или загрязнения проб в течение процесса разложения образцов, так как неточные аналитические результаты бесполезны и часто приводят к ошибочным выводам и непредсказуемым последствиям. Кроме того, необходимо рассмотреть преимущества и недостатки наиболее распространенных аналитических методов, их чувствительность, а также процедуры проверки правильности и воспроизводимости определения.

Измерения, выполненные ниже уровня обнаружения, обычно мало значат для биомониторинга. Для того, чтобы аналитики не сталкивались с измерением концентраций элементов, находящихся ниже предела чувствительности выбранного аналитического метода, необходимы предварительные тесты. Более того, по мере роста разрешающей способности аналитических методов повышается «спрос» на данные об элементах, концентрации которых в растениях лежат в *ppb*- и *ppt*-диапазонах. Однако необходимо с осторожностью подходить к выполнению этих требований для программ биомониторинга, поскольку чем ниже концентрация элемента, тем больше вероятные систематические ошибки. При измерениях в *ppt*-диапазоне не явля-

ются чем-то исключительным отклонения больше чем на порядок величин. Кроме того, успех программ биомониторинга зависит от сравнимости полученных результатов и их доступности. Необходима оценка правильности и воспроизводимости аналитических данных, результаты должны быть обработаны с применением адекватных статистических процедур, и доля вариабельности, источником которой являются ошибки пробоотбора и анализа, должна быть четко отделена от вариабельности, вызванной влиянием поллютантов.

Вызывает беспокойство публикация большого количества неверных результатов, в массе которых теряются немногие точные данные. Такое развитие может в результате оказаться намного более дорогостоящим, чем любые излишние оборудование и операции, и это представляет определенную экологическую и социоэкономическую опасность, которую нельзя недооценивать [6, 7].

Разложение проб

Следовые элементы могут быть измерены непосредственно в растительных образцах (рис.6.1) рентгено-флуоресцентным (XRFA), инструментальным нейтронно-активационным (INAA) и масс-спектрометрическим методом нейтральных частиц (SNMS). Преимуществом прямых методов является то, что они требуют меньшего количества ступеней пробоподготовки, уменьшая таким образом количество источников ошибок. К сожалению, прямые методы являются физическими и требуют абсолютно точной калибровки. Более того, подходящий стандартный материал для определения низких концентраций элементов и все разнообразие матриц недоступны, и систематические ошибки вследствие спектрального и неспектрального наложения могут вызвать ошибку определения в порядок величин [5, 8]. Поэтому большинство методов, используемых в настоящее время для определения следовых элементов, являются косвенными (см. рис. 6.1) и включают несколько стадий химической подготовки растительных образцов, среди которых наиболее важным является разложение (то есть перевод образцов в жидкую фазу).

Разложение проб является длительным и довольно дорогим процессом, во время которого существует риск загрязнения проб следовыми элементами или их потери. Однако разложение позволяет минимизировать влияние гетерогенности пробы и матрицы, а также использовать легкую калибровку со стандартными водными растворами. В настоящее время для анализа следовых и ультраследовых

содержаний элементов в распоряжении имеются несколько процедур разложения, основанных на мокром или сухом озолении [9–13].

Мокрое разложение/озоление (рис. 6.2) включает гидролиз и окисление образцов с использованием одной или более неорганических кислот при высокой температуре в сосудах из инертных материалов (кварца или тефлона). Хотя потери летучих элементов во время мокрого озоления могут быть сведены к минимуму с помощью системы охлаждения или открытых систем, соединенных с ловушками, предпочтение по возможности следует отдавать закрытым системам (например, герметизированным бомбам). Кроме того, что закрытые системы предотвращают потери элементов, они обычно требуют лишь

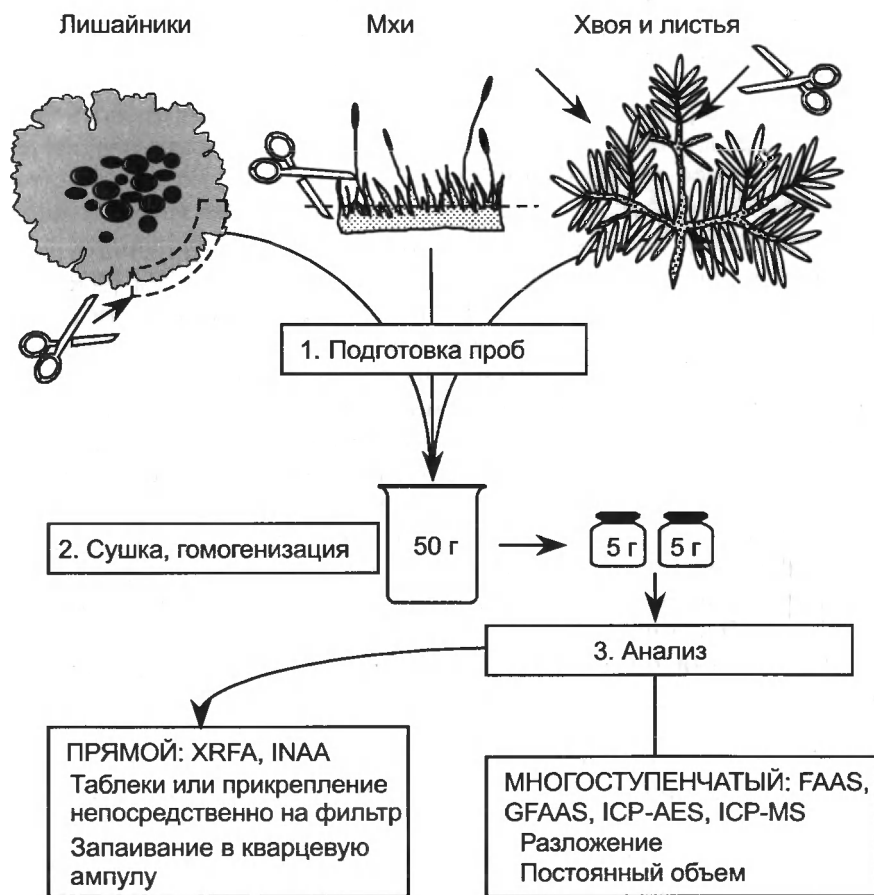


Рис. 6.1. Подготовка проб для прямого и многоступенчатого анализов

небольших количеств реактивов высокой степени очистки. Могут быть использованы обычные электрические или микроволновые печи, причем последним следует отдавать предпочтение, так как они обеспечивают быстрое повышение температуры и разложение в течение нескольких минут. Тефлоновые бомбы имеют, однако, и ряд недостатков, так как температуры (до 200°C) могут быть недостаточны для полной минерализации органического вещества, а пористая поверхность может быть причиной «эффекта памяти», что приводит к загрязнению последующих проб на *ppb*- или *ppt*-уровнях.

Сухое озонение основано на сжигании проб (в открытых или закрытых системах) с кислородом (из воздуха или баллонов, а не из неорганических кислот) при высоких температурах или с возбужденным кислородом и/или радикалами кислорода при низких температурах. В методе Trace-O-Mat (рис. 6.2) используется кварцевый аппарат,


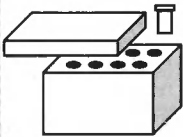
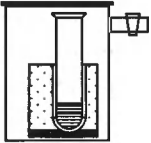

Метод	Размер пробы и время разложения	Преимущества и недостатки	
1 Мокрое озонение в закрытых сосудах с дефлегматором	1 г пробы + $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Большое количество кислот, загрязнение от сосудов, ограниченное количество проб, требует постоянного наблюдения	
2 Тефлоновые бомбы; нагрев в обычной или микроволновой печи	200 мг пробы + 2-3 мг HNO_3 , до 180°C < 10 бар, несколько минут в микроволновой печи, несколько часов в обычной	Эффект «памяти» тефлона, возможность одновременной обработки большого количества проб, не требует постоянного наблюдения	
3 Установка с высоким давлением	200 мг пробы + 2 мг HNO_3 (+HCl) 300°C, 130 бар, несколько часов	Очень высокая степень озонения, очень низкие значения в холостых пробах, не требует наблюдения	
4 Trace-O-Mat	Таблетка пробы 0,2 г + 2 мл HCl, 1 час	Требует наблюдения, дорогостоящий, очень низкие значения в холостых пробах	

Рис. 6.2. Обычные процедуры разложения для определения следовых элементов в растительных образцах

состоящий из камеры, в которой происходит озоление, продуваемой чистым кислородом и охлаждаемой жидким азотом. Летучие элементы (ртуть, селен) могут измеряться непосредственно в закрытой системе или транспортироваться в охладитель и замораживаться. Например, очень низкие концентрации ртути могут быть измерены путем адсорбции паров в золотой ловушке после ее последующего нагревания. Нелетучие элементы остаются в камере и могут быть растворены в малом количестве кислоты высокой степени очистки.

Несмотря на то, что для разложения органического вещества описано около 30 разных методов, и для быстрого рутинного разложения растительного материала имеется в наличии много относительно дешевых и надежных герметизированных систем, нет единственной методики разложения, которая отвечала бы требованиям анализа всех элементов или всем видам решаемых проблем [7, 14]. Поэтому для целей биомониторинга выбор метода разложения обычно основан на свойствах и имеющемся количестве конкретного растительного образца и свойствах элементов, которые необходимо определить (например, летучесть и предполагаемые концентрации), а также на требованиях последующего аналитического метода. Например, для атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) полная минерализация пробы необязательна, а для масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (IDMS), вольтамперометрии и полярографии необходима. Поэтому для последних методов используют процедуры озоления под высоким давлением (в кварцевых сосудах с не более чем 2 мл азотной кислоты, под давлением до 120 бар и температуре до 320°С).

В большинстве статей, посвященных биомониторингу следовых элементов, авторы утверждают, что было выполнено полное разложение проб. Однако фактическая степень минерализации обычно неизвестна. Например, если растительные образцы не полностью покрыты кислотой во время процедуры мокрого озоления, непокрытая часть пробы может обугливаться и разлагаться не полностью. Кроме того, растительные образцы часто содержат частицы силикатов, которые не разлагаются в микроволновой печи с азотной кислотой или царской водкой. Однако, поскольку неполное разложение образцов в большинстве методов мало влияет на предел обнаружения элементов, последнее, вероятно, не является проблемой для фитомониторинга. Тем не менее, если необходимо определить валовое содержание элементов в растительной пробе, разложение одной кислотой должно быть дополнено хлорной кислотой и нагреванием до полно-

го испарения кислоты. Разложение силикатов требует использования плавиковой кислоты в тефлоновых сосудах или сжигания образцов в динамических системах, таких как аппараты Grace-O-Mat.

Обычно для целей биомониторинга разложение частиц почвы обязательно, хотя данные, полученные после неполного разложения образца, нельзя считать достаточно надежными. В таких случаях точность определений часто оценивается путем анализа стандартных образцов, в которых обычно аттестованы валовые концентрации элементов. Литературные данные по среднему элементному составу земной коры также обычно относятся к валовому содержанию элементов и вряд ли могут быть использованы для подсчетов коэффициентов обогащения (то есть для минимизации эффекта загрязнения пробы почвой). Как предлагалось в предыдущей главе, для лучшей оценки массы почвы в образцах рекомендуется анализировать верхний (<200 мкм) слой почвы из исследуемого района с использованием тех же методов разложения и анализа, что и растительные пробы.

Если содержания элементов в минерализованной пробе очень низкие, необходимо провести концентрирование раствора химическими или физическими методами. [15]. Во избежание интерференции может понадобиться отделение элементов от матрицы или друг от друга. Концентрирование летучих элементов может быть достигнуто испарением (например, образованием элементной ртути или гидридов мышьяка и селена) и последующим прямым анализом AAS-методом [16]. Наиболее распространенной процедурой обогащения и разделения следовых элементов является их связывание хелатирующими агентами непосредственно в сосуде, где производится разложение; имеется большое количество хелатирующих реагентов и маскирующих агентов для селективного экстрагирования элементов [17–19].

Предотвращение систематических ошибок

Разложение проб является стадией, способной внести огромнейшие (до 200%) систематические ошибки в определение концентраций элементов. Наиболее серьезные источники ошибок и методы их предотвращения приведены в таблице 6.1.

Загрязнители попадают в анализируемые и холостые пробы из воздуха, пыли и паров в лаборатории, грязной посуды, рабочих инструментов, добавляемых реактивов и воды. Загрязнение пылью (включающей элементы земной коры – кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний) и парами (например, ртутью) может быть

уменьшено путем использования закрытых сосудов и аппаратов или защитных камер с перчатками. Для анализов в *ppb*- и *ppt*-диапазонах необходимы изолированные от внешней атмосферы чистые помещения и чистые лабораторные столы, продуваемые воздухом, пропущенным через высокоэффективные, задерживающие частицы фильтры [20]. Согласно федеральным стандартам США, комнаты классифицируют по чистоте (классы 100, 10 000, 100 000) соответственно количеству и размерам частиц (например, комната 100-го класса чистоты содержит не больше 100 частиц в кубическом футе воздуха; диаметр частиц 0,5–5 мкм). Для биомониторинга подходят комнаты 1000 и 10000 класса чистоты с турбулентными потоками воздуха или ламинарные боксы 100 класса чистоты.

Во избежание контактов проб с металлами необходимо по возможности использовать кварцевую посуду. Однако эта посуда весьма дорогая, поэтому вместо нее можно использовать посуду из тефлона или других фторированных полимеров, полиэтилена или полипропилена. Следует избегать стеклянной посуды, так как стекло часто содержит многие элементы (например, свинец, сурьму, мышьяк, селен, висмут). Вся посуда и инструменты должны быть тщательно очищены и выдержаны в кислоте высокой чистоты и чистой воде для удаления выщелачиваемых примесей. Необходимо также избегать загрязнения

Таблица 6.1.
Основные источники ошибок и методы их предотвращения в процессе анализа растений

Аналитический процесс	Источник ошибок	Метод предотвращения
Взятие навески из пробы	Негомогенность проб, загрязнение (посуда, инструменты, пыль из воздуха)	Тщательное перемешивание пробы, взвешивание, чистый воздух, закрытая посуда малого объема, минимум манипуляций
Мокрое разложение	Загрязнение (холостые, реагенты, посуда, тефлон, манипулирование), потери (испарение, адсорбция, неполное разложение, осаждение)	Закрытые кварцевые (или тефлоновые) сосуды, чистые столы, реагенты высокой степени очистки, малые объемы и поверхности проб, адекватные методы разложения, использование холодных, стандартных образцов
Анализ	Чувствительность инструмента, интерференция (химическая и инструментальная)	Оптимальное приготовление анализируемого раствора, использование стандартных добавок и образцов, восстановление

металлами в сушильных шкафах от оборудования и материалов, а также от оператора.

Чистоту реактивов проверяют по спецификациям производителя; кислоты и вода должны быть дистиллированы при температурах ниже точки кипения. При всех измерениях должны анализироваться холостые пробы реактивов и воды [18, 21].

Другие систематические погрешности происходят от потерь элементов (например, ртути, селена, мышьяка, кадмия, цинка) и их соединений (например, гидридов, оксидов, галогенидов). По возможности следует использовать закрытые системы и охлаждать озоленные пробы, так как при высоких температурах возможны потери летучих хлоридов Hg^{2+} , As^{3+} , Sn^{4+} и Se^{4+} . Более того, ртуть улетучивается даже при комнатной температуре и вместе с другими элементами может адсорбироваться на стенках сосудов. Адсорбция элементов может зависеть от состава сосуда и площади его поверхности, а также от продолжительности контакта, температуры, pH, концентраций и валентности элемента. Элементы, адсорбированные на стенках используемых для мокрого озоления тефлоновых сосудов, могут позже высвободиться (так называемый эффект памяти), поэтому необходимо систематически проводить измерения холостых проб и/или предварительно обрабатывать посуду ультрачистыми кислотой и водой перед очередным циклом озоления проб.

Для минимизации потерь элементов необходимо использовать чистые, предварительно подготовленные сосуды из соответствующих материалов с минимальными объемом и площадью поверхности. Полученные в результате озоления растворы не рекомендуется фильтровать или переливать в другие емкости, а продолжительность контактов с поверхностью сосудов должна быть минимизирована. Все манипуляции с пробами (отборы пипетками, встряхивание, разбавление, фильтрация) могут вносить вклад в загрязнение проб, который накапливается в течение всей процедуры анализа и может привести к неверным результатам, особенно для элементов, присутствующих в растительных образцах в *ppb*-диапазоне. Поэтому количество стадий пробоподготовки и все манипуляции с пробами должны быть сведены к минимуму.

Пределы обнаружения элементов

В аналитических процедурах, включающих стадии разложения, разделения или концентрирования проб, холостые растворы должны анализироваться вместе с образцами на всех стадиях процедур.

В этом случае окончательный аналитический результат обычно получают вычитанием концентрации элемента в холостой пробе из концентрации его в анализируемом образце. Содержания элементов в холостых пробах необходимо действительно измерять (а не просто устанавливать на приборе нулевой ответ на сигнал от холостой пробы), так как эти значения и их флуктуации необходимы для определения самых низких концентраций, которые могут быть надежно отличимы от нуля (предел обнаружения). Предел обнаружения вычисляется по следующей формуле:

$$(x - x_b)_{\min} = k\sqrt{2 \times S_b^2},$$

где x и x_b – средние концентрации элемента в измеряемой и холостой пробе соответственно, k – константа (=1,96 для 95% уровня значимости и ≈ 3 для 99%), S_b – стандартное отклонение для холостой пробы. Таким образом, для $k=1,96$ минимальная концентрация элемента, которая может быть измерена (то есть предел обнаружения), будет $x=x_b+2,8S_b$, или, грубо, $x=x_b+3S_b$ [22-24].

Это значение не является уровнем, на котором данный метод обеспечивает надежный количественный результат (то есть пределом определения), а только уровнем, на котором элемент может быть обнаружен. Предел определения относится ко всей аналитической процедуре и включает влияние процесса подготовки и разложения пробы на предел обнаружения элемента. Инструментальный предел обнаружения – это слабейший сигнал выше фонового «шума», который прибор может надежно обнаруживать (выраженный или в единицах абсолютной массы, например, нг, или в единицах концентраций, например, г/л). Инструментальный предел обнаружения полезен для сравнительной оценки разных аналитических приборов (см. рис. 6.3), хотя сравнения затрудняются тем, что один и тот же прибор зачастую имеет разные пределы обнаружения для разных элементов или групп элементов. Кроме того, на предел обнаружения может оказывать влияние матричный эффект. Например, для растительных образцов инструментальный предел обнаружения может быть на один-два порядка величин выше, чем показанный на рисунке 6.3.

Методы инструментального анализа образцов растений

В настоящее время имеется большое количество надежных и чувствительных аналитических методов для определения следовых элементов. Их детальные описания содержатся во многих книгах (например [1–5, 25–30]), поэтому здесь будут обсуждаться только

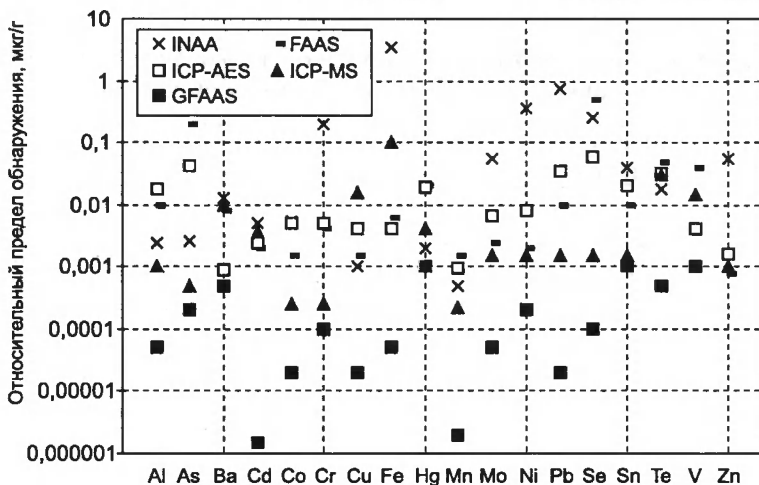


Рис. 6.3. Относительные пределы обнаружения концентраций следовых элементов в растительных образцах при использовании разных методов анализа, по данным [5, 7, 27, 30]

основные принципы, достоинства и недостатки наиболее распространенных методов, используемых для биомониторинга; они суммированы в таблице 6.2.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS)

Атомно-абсорбционный спектрометр был первым современным серийным прибором, использовавшимся для надежного измерения следовых элементов в растворах природных образцов. Его функционирование основано на абсорбции энергии валентными электронами, при котором они переходят из основного состояния в возбужденное (то есть на более высокий энергетический уровень). Излучение от лампы с длиной волны, которая возбуждает анализируемый атом, проходит через пламя или графитовую трубку, нагретую электрическим током, и абсорбируется анализируемыми атомами. Спектрометры считывают интенсивность возбуждающего света до и во время абсорбции пробой и выдают значение абсорбции, которое пропорционально концентрации определяемого вещества.

AAS-методом можно определять более 60 элементов (с длиной волны в диапазоне от немного меньше 200 и до приблизительно 850 нм) в концентрациях от нескольких *ppm* при использовании пламенной атомизации (FAAS) или нескольких *ppb* при использовании электротермической атомизации в графитовой кювете (GFAAS), которая

Таблица 6.2.

Основные характеристики наиболее обычных методов анализа следовых элементов в природных образцах

Метод	Влияние матрицы	Стоимость	Степень обнаружения	Обычные элементы в растениях
FAAS	+	+	++	Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Zn
GFAAS	+++	++	+++	As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl
ICP-AES	+	++	++	Al, B, Ba, Be, Cu, Fe, Li, Mo, P, Rb, Si, Sr, Zn
ICP-MS	+++	+++	+++	Al, Ag, Au, B, Ba, Co, Cs, Cu, La и лантаноиды, Mo, Ni, P, Pt, Rb, Sr, Tl
INAA	++	+++	++	Ag, Al, As, Cs, Ga, Hg, In, La и лантаноиды, Mo, Pd, Sb, Se, Te, Tl, W

Примечание. + – низкая, ++ – средняя, +++ – высокая

увеличивает чувствительность спектрометра на несколько порядков величин. Используя AAS–методы, можно измерять концентрации отдельного элемента независимо от его молекулярной формы или от присутствия в образце многих других элементов.

Во всех формах (FAAS, GFAAS или ZETAAS – спектрометрия с электротермической атомизацией с зеэмановской поправкой на фон) и особенно с появлением гидридной системы и метода холодных паров для определения таких элементов, как ртуть, селен и мышьяк, AAS стал одним из наиболее чувствительных и надежных методов измерения большого количества элементов, интересных с точки зрения контроля окружающей среды. Единственное, что нельзя определить с помощью этого метода – неметаллы и элементы, образующие термически стабильные оксиды и карбиды (бор, титан, гафний) [31]. Основным недостатком AAS является то, что это моноэлементный метод и, будучи очень полезным для исследований, требует слишком много времени для рутинных анализов, поэтому он постепенно заменяется спектрометрическими многоэлементными методами.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP–AES)

ICP-AES, вероятно, становится наиболее популярным среди методов многоэлементного анализа. Появились плазменные источники, достигающие температур, более чем в два раза превышающих тем-

пературы AAS; разработаны высококачественные дифракционные решетки, позволяющие последовательное и синхронное определение таких элементов, как лантаноиды и актиноиды. Атомно-эмиссионная спектроскопия (AES), также называемая оптико-эмиссионной спектроскопией (OES), – старейший атомно-спектрометрический многоэлементный метод. Он основан на возбуждении атомных спектров с длиной волны в диапазоне 150–800 нм и на измерении электромагнитного излучения, испускаемого в результате движения электронов между внешними энергетическими уровнями. Индуктивно-связанная плазма является наиболее широко используемым аналитическим спектрохимическим источником и образуется при индуктивном нагревании аргона, проходящего через кварцевую трубку (лампу).

Раствор пробы вводится в плазму (или частично ионизированный газ) в виде аэрозоля (продуцируемого распылителем) и генерирует характеристический спектр, который затем направляется в спектрометр. Монохроматическое излучение с определенной длиной волны измеряется детектором, и сигнал идет в компьютер, который контролирует операции спектрометра. Благодаря высокой степени автоматизации, отсутствию взаимодействий с матрицей, а также интенсивности излучения, прямо пропорциональной концентрациям элементов в очень широком диапазоне величин, ICP-AES является наиболее подходящим методом для рутинного определения в растительных образцах большого числа элементов в *ppm* и верхнем *ppb*-диапазонах.

Масс-спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)

Резкое увеличение чувствительности некоторых моноэлементных методов, таких как GFAAS, внесло вклад и в развитие многоэлементных спектрометрических методов. В начале 1980-х было предложено разделение генерируемых источником индуктивно-связанной плазмы ионов на основе их массы и заряда в масс-спектрометре, и в течение нескольких лет развился новый мощный инструмент многоэлементного анализа. Затем, в течение последнего десятилетия, появилось оборудование, сочетающее источник индуктивно-связанной плазмы и квадрупольный масс-спектрометр или масс-спектрометр с двойной фокусировкой, с компьютерным управлением и возможностью сбора данных. Пределы обнаружения ICP-MS–метода сходны с таковыми GFAAS–метода (то есть нижний *ppb*-диапазон, см. рис. 6.3). Для элементов с высокой энергией ионизации (таких как галогены) пределы обнаружения низкие, в то время как для железа, мышьяка и селена спектральные наложения могут быть причи-

ной более высоких порогов обнаружения [32]. Появление ICP-MS значительно повысило количество элементов, которые можно измерять в биологических пробах и пробах воды. При использовании метода изотопного разбавления (ICP-IDMS), который подходит для всех элементов, имеющих, по крайней мере, два стабильных или долгоживущих изотопа, можно исключить несколько систематических ошибок ICP-MS метода, а также определять точную форму элементов, присутствующих в очень низких концентрациях.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (INAA)

INAA-метод основан на генерировании радионуклидов в ядерном реакторе при помощи нейтронного облучения. Многие элементы в образце при бомбардировке нейтронами вступают в ядерные реакции, во время которых испускают нуклиды в количестве, пропорциональном общему количеству атомов, находящихся в образце. Распад радиоактивных продуктов вызывает гамма-излучение, характерное для каждого изотопа, которое затем используется для идентификации элементов и определения их количества. Основными преимуществами INAA является то, что нет необходимости разлагать пробы (пробы закладываются в реактор в полиэтиленовой или кварцевой посуде с помощью пневматически действующей трубки) и то, что загрязнение пробы после облучения не оказывает влияния на результат. Однако концентрации некоторых элементов (литий, бор, бериллий, углерод, азот, кислород и фтор) измерять невозможно, потому что они не образуют радиоизотопы или очень короткоживущие. Тем не менее, INAA является одним из наиболее точных многоэлементных методов, особенно для измерения брома, хлора, хрома, кобальта, йода, рубидия, серы, сурьмы, скандия и цинка. Для определения других элементов, которые могут присутствовать в биологических пробах в очень низких концентрациях (мышьяк, золото, кадмий, ртуть, молибден, селен и олово), нейтронно-активационный анализ может быть дополнен радиохимическим нейтронно-активационным анализом (RNAA). Недостатком последнего метода является то, что он не только включает активацию и измерение активности, но и требует растворения пробы и химического разделения анализируемого раствора. Кроме того, нейтронно-активационные анализы недостаточно эффективны, так как для них необходим ядерный реактор, и за день можно обработать малое количество образцов.

Выбор аналитических методов для биомониторинга

Кроме описанных выше, существуют и другие химические, электроаналитические и хроматографические методы, которые имеют достаточно низкие пределы обнаружения некоторых следовых элементов в биологических пробах (табл. 6.3) [33–38]. Например, может быть использован рентгено-флуоресцентный анализ (XRFA). Этот метод не очень чувствителен (обычно это концентрации ppm-диапазона), но он не требует разложения растительного материала; последний просто измельчается в тонкий порошок для приготовления таблеток. Поэтому XRFA, как и другие «быстрые» методы, очень полезен для полуколичественного «отсеивания» разных аккумулятивных растений-биомониторов или для выявления подвергающихся сильному загрязнению регионов. Более того, быстрый сбор информации такими тестами не только облегчает планирование биомониторинга и определение стратегии пробоотбора, но и весьма полезен для выбора адекватных поставленным проблемам аналитических подходов.

Сбор и подготовка проб, а также методы анализов должны быть приведены в соответствие с целями биомониторинга. По возможности следует выбирать дешевое оборудование и относительно дешевые быстрые рутинные аналитические методы. В соответствии с таким подходом, несколько исследовательских групп разрабатывают аналитические методы для использования в полевых условиях [39]. В результате уже стали доступны несколько моделей переносных хромато-масс-спектрометров (GC/MS), предназначенных для полевого определения полихлорированных бифенилов (PCBs), полициклических ароматических углеводородов (PAHs) и летучих органических соединений (VOCs). Развитие и внедрение таких технологий для полевых измерений следовых элементов в природных средах с высоким качеством данных и при конкурентоспособных ценах будет очень полезно для биомониторинга. Это позволит уменьшить расходы, а также риск потери элементов или загрязнения в течение подготовки проб и их хранения в лаборатории. Этот путь развития будет, вероятно, так же важен, как и развитие высокочувствительных лабораторных приборов. Последние обычно очень дороги и могут внести нежелательный сдвиг мониторинга окружающей среды от определения следовых к ультраследовым количеством элементов. Опытные исследователи знают, что результаты анализа ультраследовых содержаний элементов могут варьировать на несколько порядков величин, так как величины потенциальных аналитических ошибок увеличиваются экспоненциально с уменьшением концентраций элемента (то есть на надежность результатов анализа все большее влияние оказывает матричный эффект и загрязнение элементами или их потери (рис. 6.4).

Таблица 6.3.

Некоторые аналитические методы, применяемые для определения следовых элементов в растениях в дополнение к FAAS, GFAAS, ICP-AES, ICP-MS и INAA

Метод	Ag	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	F	Fe	Ga	In	Li	Ni	P	Pb	Pt	Tl	Sb	Se	Sn	V	Zn	
DPASV			+	+			+				+				+		+	+					+
PSA			+	+	+		+						+		+		+				+		+
ADPV													+			+							
IDMS						+	+					+			+		+			+			
FLUO		+								+										+			
MS							+		+					+									+
CM	+																					+	
IE								+				+											

Примечание. DPASV – дифференциальная импульсная инверсионная анодная вольтамперометрия; PSA – инверсионная хронопотенциометрия; ADPV – адсорбционная дифференциальная импульсная вольтамперометрия; IDMS – масс-спектрометрия с изотопным разбавлением; FLUO – флуориметрия; MS – молекулярная спектрометрия; CM – каталитические методы; IE – ион-селективные электроды

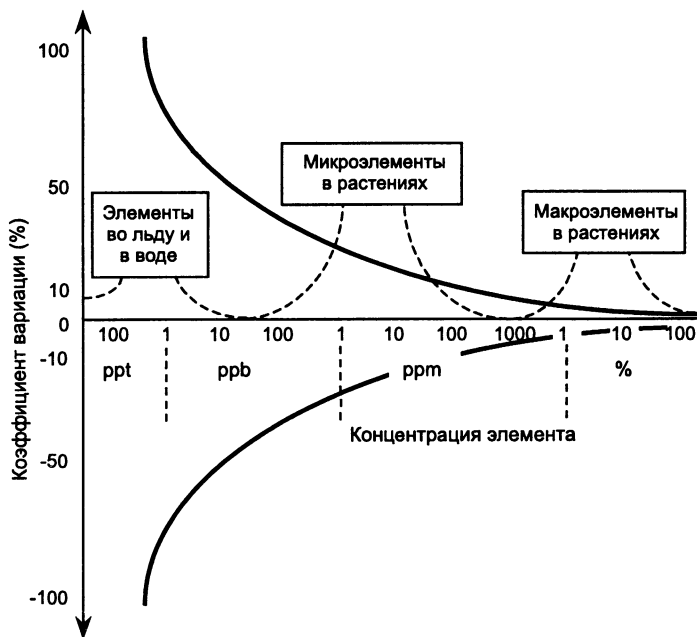


Рис. 6.4. Схема роста систематической ошибки в зависимости от концентрации измеряемого элемента

Недавно в рамках Программы стандартов, измерений и проверок (SMT, бывшая BCR) Европейской комиссии были выбраны 11 лабораторий из 9 стран для сертификации элементного состава стандартного образца лишайника (CRM 482) [41]. Хотя все лаборатории имеют хорошие системы контроля качества, и для каждого элемента использовались наиболее чувствительные и надежные аналитические методы (GFAAS, ICP-AES, ICP-MS, INAA, RNAA или DPASV – дифференциальная импульсная анодная вольтамперометрия), разброс результатов показал, что даже в одной и той же гомогенизированной пробе и для концентраций в *ppm*-диапазоне, некоторые цифры были непригодны для сертификации. Основные систематические ошибки были связаны с неполным разложением проб, матричным эффектом и систематическими эффектами, связанными с процедурой разбавления (то есть стадией, вызванной «чрезмерной» чувствительностью аналитических методов!).

Таким образом, вслед за Г. Тольгом [8], мы можем спросить: «Действительно ли нам необходимо дальнейшее увеличение предела определения?» Для биомониторинга следовых элементов наиболее правдивым ответом будет «нет». В реальности, памятуя об обычной величине ошибок пробоотбора и риске потери элементов или загрязнения в течение сушки, гомогенизирования и разложения проб, в программы биомониторинга следует включать только элементы, встречающиеся в растениях в концентрациях *ppm*- и верхнего *ppb*-диапазона. Таким образом, несмотря на большой выбор чувствительных аналитических методов для измерения следовых элементов в биологических пробах, предпочтение следует отдавать надежным и экономически эффективным методам с хорошо разработанной методикой, простым в эксплуатации и техническом обслуживании. Более того, как указывалось выше, использование высокочувствительных аналитических приборов для рутинных определений элементов в очень низких концентрациях (*ppb* и ниже) не рекомендуется вследствие высокого риска получения неверных и бесполезных данных, что обычно при концентрациях, близких к пределу обнаружения используемого аналитического оборудования.

Отмечено, что содержание металлов в гренландском льде (см. главу 3) и морской воде (рис. 6.5) закономерно уменьшается со временем. Даже типичные концентрации некоторых элементов в жидкостях и тканях человеческого тела уменьшились на несколько порядков величин в течение последних десятилетий [42–49]. Очевидно, эти общие тенденции не связаны просто с прогрессирующим уменьшением поступления элементов. Они являются следствием уменьшения загрязнения проб во время сушки, гомогенизирования, хранения

и разложения, а также улучшения аналитических методов и появления аппаратного обеспечения и автоматизации. Однако такой тренд не может быть принят для биомониторинга, так как последний базируется на оценке с использованием надежных фоновых концентраций (для изучения пространственно-временных трендов загрязнения) или необходимости соответствия стандартам качества. Таким образом, любые аналитические результаты в *ppb*-диапазоне и ниже должны быть тщательно проверены перед применением для биомониторинга следовых элементов.

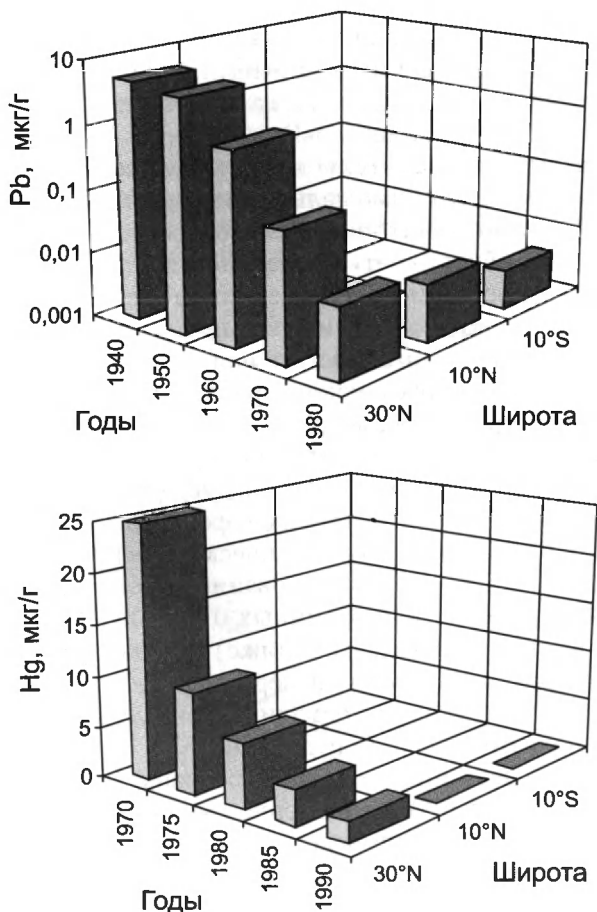


Рис. 6.5. Концентрации свинца и ртути в морской воде как функция времени и широты, по данным [42–46]

Методы анализа следовых элементов в растениях

Микроскопические методы и техника микрозондирования могут также быть весьма полезными в программах биомониторинга, например, для сбора информации о распределении элементов в поверхностных слоях растений. К настоящему времени наиболее важное применение этих методов связано с промышленными процессами (например, проверкой текстуры, структурных дефектов и топохимии основных элементов в твердых телах), но увеличивается число публикаций, посвященных использованию этих методов для изучения пространственного распределения следовых элементов растений на поверхности или глубине почв [58]. Например, индуцированное протонами рентгеновское излучение (PIXE) с возможностью микросканирования использовалось для количественного исследования пространственного распределения элементов в хвое бальзамической пихты, а также для сканирования на глубину от 3–4 до 45–50 мкм [50]. Концентрации элементов в или на эпикутикулярном слое воска на адаксиальной поверхности превышали средние концентрации в целых хвоинках, значительно различались между пригородными и горными районами. Аккумуляция металлов на поверхности хвои не коррелировала с распределением устьиц, и пространственное распределение металлов было элементо-специфичным (например, содержание магния, калия, марганца и цинка было выше около краев хвоинок, чем в центральной зоне). Глубинное сканирование показало значительную аккумуляцию никеля на обеих сторонах центральной оси хвоинок [50].

Для целей биомониторинга эти подходы могут обеспечить очень полезную информацию о присутствии частиц в воздухе, особенно об их происхождении и местоположении. Например, частицы летучей золы (возникающие при высокотемпературном сжигании, например, от работающих на угле электростанций) обычно имеют сферическую форму, гладкую поверхность и часто встречаются на поверхности листьев в виде агрегатов). Однако поверхность этих агрегатов может быть обогащена металлами, что особенно характерно для частиц золы размером менее микрона [51]. Напротив, в районах, удаленных от источников летучей золы, большинство частиц в воздухе представляет собой почвенные минералы, обогащенные кремнием, кальцием, алюминием и калием (полевои шпат, кальцит, минеральные элементы глины) и имеют абсолютно другой внешний вид. Материалы органического происхождения, такие как зерна пыльцы, споры грибов и гифы также имеют специфический внешний вид, и их элементный состав часто характеризуется высоким содержанием фосфора, серы,

калия и магния. Поскольку элементный состав этих органических частиц весьма сходен с составом большинства растений-биомониторов, они вряд ли могут влиять на результаты биомониторинга.

Определение химических форм элементов

К сожалению, оценка валовых концентраций элементов (почвенного или атмосферного происхождения) в растениях-биомониторах не позволяет предсказать их биодоступность и возможные биологические эффекты. Для этой цели необходимо получить информацию о точной локализации элементов в растениях и, в особенности, об их химической природе. Обычно это очень трудно, так как идентификация формы элементов должна быть выполнена так, чтобы интересующие формы не изменились во время экстракции, концентрирования и анализа. Если нежелательные химические изменения невозможно предотвратить, то они должны быть предсказуемы, чтобы можно было предполагать начальную химическую природу элементов. Риск для биоты при воздействии таких элементов, как, например, хром и мышьяк, может быть легко оценен определением степени их окисления: соединения Cr^{+6} и As^{+3} токсичны для организмов, в то время как Cr^{+3} и As^{+5} могут быть полезны для функционирования организма. Хотя степень окисления этих элементов часто легко определяема, степень их сохранности в пробах остается нерешенной проблемой.

Лишь очень немногие потенциально летучие формы селена, мышьяка и ртути способны улетучиваться непосредственно из растений; поэтому их легко можно собрать в закрытые системы и определить форму и концентрации с помощью газовой хроматографии, масс-спектрометрии и других методов. Некоторые формы сурьмы, олова, свинца и теллура могут также быть переведены в летучие производные, выделены из матрицы и измерены. Однако большинство форм следовых элементов в живых организмах не являются летучими, не могут быть переведены в летучие производные и их определение требует одного из следующих подходов:

1) разделение и концентрирование отдельных химических форм с последующим разделением и аналитическим определением интересующих элементов;

2) идентификация и определение химических форм *in situ* спектроскопическими или другими аналитическими методами.

В последние годы рост использования хроматографических методов для разделения содержащих следовые элементы соединений, а также использование специализированных аналитических инструментов дало толчок развитию других методов определения химичес-

ких форм элементов в биологических системах [52–56]. Во многих случаях вносятся радиоактивные изотопы элементов, затем пробы гомогенизируются в буферном растворе, центрифугируются и, наконец, разные формы элемента из цитозоля разделяются хроматографическими методами. Для определения концентраций наиболее часто используется AES с плазменным источником возбуждения, вследствие его многоэлементной природы. Тем не менее, необходимо помнить, что, хотя многие из этих элементоспецифичных хроматографических систем очень чувствительны, они часто не подходят для рутинного использования, так как их результаты несовместимы с целями биомониторинга, и поэтому для идентификации соединений следовых элементов лучше подходят методы определения *in situ*. Однако, хотя некоторые методы, такие как электронно-абсорбционная спектрометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (NMR) и рентгеновское микрозондирование имеют огромный потенциал для определения форм элементов или классов форм и могут быть очень полезными для кинетических исследований, они часто недостаточно чувствительны. Для выделения металлосодержащих комплексов могут использоваться биохимические методы, такие как иммуноосаждение, электрофорез и изоэлектрофокусировка, но при использовании этих методов существует опасность потери элементов и их форм или загрязнения проб. Однако есть некоторые органометаллические и органометаллоидные соединения (например, метилртуть, алкилолово, арсенобетан), обладающие значительной термодинамической и кинетической стабильностью для того, чтобы сохраниться при хранении образцов, предварительном концентрировании и процедуре разделения. Как правило, определение их форм и концентраций представляет собой менее трудную задачу.

Контроль качества анализов

Аналитики могут не контролировать качество проб, полученных в лаборатории, но качество аналитических данных зависит от репрезентативности пробы, от правильности взятия навески, процессов подготовки, хранения и разложения проб. Ошибки, происходящие в течение этих стадий анализа особенно трудно оценить и контролировать; поэтому строгая программа обеспечения качества должна применяться на каждой стадии. Кроме того, сбор и подготовка растительных образцов должны быть тщательно и детально документированы при полевых и лабораторных исследованиях так, чтобы была известна полная «история» пробы, поскольку это необходимо для правильной оценки аналитических результатов.

Наибольшее внимание обычно уделяют стадии измерения и рабочим характеристикам приборов, но стандарты контроля качества аналитических измерений должны быть такой же степени точности, что и таковые для процедур пробоотбора и пробоподготовки. Поэтому программы контроля качества для последних нуждаются в особенном внимании и модернизации.

Технические методы контроля и оценки качества измерений обсуждались и разрабатывались в аналитической химии десятилетиями [57–62] и хотя ни один метод не признан универсальным в последние годы четко дифференцированы понятия воспроизводимости и правильности [7]. Процедуры контроля качества нацелены как на воспроизводимость, так и на правильность, однако именно высокий уровень воспроизводимости является основой для правильности.

По существу, аналитическая точность (иногда называемая случайной ошибкой) оценивает воспроизводимость метода и обычно выражается стандартным отклонением повторных измерений одной и той же пробы. Это может служить, например, способом для устранения ошибок, возникающих в результате неправильной настройки измерительного оборудования. Если точность метода неприемлема, должен быть предпринят итерационный процесс для определения причины (или причин). Если требуемая точность не достигается, необходимо выбрать другой метод анализа. Однако достижение высоковоспроизводимого сигнала от инструмента не обязательно указывает на близость к истинному содержанию элемента.

Как правило, точность анализа не зависит от аналитического метода, так как для большинства элементов, присутствующих в *ppm*- и *ppb*-диапазонах, современное аналитическое оборудование обеспечивает долговременную стабильность сигнала, и 5% коэффициент вариации является типичным для природных образцов. Более того, для элементов, находящихся в растительных пробах на уровне десятков или сотен *ppm* (например, железо, магний, марганец, цинк, натрий), могут быть использованы менее дорогостоящие, но не менее точные аналитические методы (например, FAAS) без значительного влияния на вариабельность результатов измерений. Однако на точность анализа оказывают влияние концентрации измеряемого вещества, и точность стремительно падает при приближении к пределу обнаружения метода. Тем не менее, в протоколах биомониторинга желаемое значение точности должно быть приведено в соответствие с фоновыми уровнями элементов в окружающей среде и, соответственно, достижение статистически приемлемого уровня аналитической точности не всегда обязательно.

Напротив, удовлетворительного уровня правильности (то есть близости к «истинным» концентрациям) достичь трудно. Правильность – это выражение систематических ошибок, или смещение, метода [7]. Систематические ошибки невозможно определить статистической обработкой аналитических данных, и не существует надежных способов избежать их. Они могут быть только минимизированы, если ко всем стадиям отбора и анализа проб применяется подход, уменьшающий такие ошибки, и необходимый контроль качества (см. табл. 6.1).

Способом оценки смещения на каждой стадии является сравнительное выполнение пробоотбора, сушки, гомогенизирования, хранения, разложения и анализа с использованием независимых протоколов. По возможности, особенно если в одной лаборатории невозможно применение независимых методов, сравнение следует проводить в разных лабораториях. К сожалению, сравнение данных независимых методов (и/или лабораторий) не всегда дает возможность установить близость аналитических результатов к «истинным» значениям. Однако, если результаты согласуются между собой, аналитики могут заключить, что системы измерения находятся под контролем и что в измеряемых химических соединениях нет больших различий. Если методы и/или лаборатории дают разные результаты, должна быть проведена оценка с целью выявления процедуры, дающей менее искаженные результаты.

Другим обычным методом оценки аналитических ошибок является добавление известной массы определяемого элемента к анализируемой навеске до ее разложения. Зная добавленное количество и разницу между концентрацией элемента, измеренного в пробах с добавкой и без нее, можно вычислить степень восстановления и, следовательно, правильность анализа. Этот метод позволяет выделять потери элементов вследствие их летучести или адсорбции, или наложения вследствие матричного эффекта. Добавление известной массы определяемого вещества к некоторому количеству идентичных навесок используется также в качестве метода калибровки (так называемый метод добавок). Однако этот метод требует осторожности, так как в пробах и стандартных растворах элементы могут находиться в разных химических формах, могут быть неизвестны фоновые концентрации в пробе и всегда существует вероятность нелинейности калибровочной функции.

Стандартные материалы

Наиболее надежным методом оценки систематических ошибок, таких как загрязнение или потери элементов, посторонние химические реакции, неполная минерализация, матричный эффект, нестабильность стандартных растворов или неправильные калибровочные кривые, является использование стандартных (эталонных) образцов, в которых концентрации следовых элементов определены и сертифицированы в ходе межлабораторных исследований. Достоинно внимания то, что в 1986 году в отношении определения следовых элементов в морской воде и морских организмах было декларировано, что «все исследователи, включая экспертов, должны участвовать в хорошо спланированных поверках с использованием аутентичных стандартных материалов», и что самым крупным препятствием для аналитиков, желающих проводить свои собственные аналитические процедуры, было признано отсутствие адекватных сертифицированных стандартных образцов релевантных матриц и концентраций загрязнителей [63].

Однако в течение последних 20 лет существенно увеличился выпуск стандартных образцов для использования в клинических, биологических и экологических измерениях. Стандартные образцы для анализа растений доступны из разных источников (табл. 6.4), хотя до недавнего времени они включали лишь ограниченное количество видов растений и элементов. Наряду с небольшим разнообразием стандартных материалов, препятствием является отсутствие стандартных образцов для требуемого диапазона концентраций элемента. Поэтому, если невозможно получить подходящие стандартные образцы для изучаемых растений, контроль качества рутинных анализов может проводиться с использованием внутренних стандартизированных материалов, которые тщательно приготовлены и проверены по отношению к подходящим стандартным образцам.

При использовании стандартных образцов для анализа растений часто пренебрегают тем, что растения обычно содержат пылевые частицы и силикаты; поэтому для полного разложения и надежного восстановления валового содержания элементов необходимы обработка HF или сухое озоление. Однако наиболее распространенные методы разложения не обеспечивают полной минерализации растительных образцов, и концентрации некоторых элементов (алюминий или хром) в стандартных образцах могут быть ниже сертифицированных значений. Например, результаты аналитических определений, выполненных в нашей лаборатории на стандартном образце BCR₁₅₇₂ «листья цитрусовых», показали лишь частичное восстановление алю-

Таблица 6.4.
Некоторые эталонные образцы (SRM/CRM) и концентрации в них следовых элементов (мкг/г сухого вещества), позволяющие оценивать точность анализа образцов растительности

Эталонные образцы	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sr	V	Zn
NIST – Департамент торговли США, администрация по технологиям. Национальный институт стандартов и технологий, SRM – программа, США																				
SRM 1515	286	0,03827	0,49					5,64		0,044	54,0	0,090	9,11	0,47	10,20		0,050	25,0	0,260	12,5
SRM 1547	249	0,06029	0,124					3,70		0,031	98,0	0,060	6,9	0,87	19,70		0,120	53,0	0,370	17,9
SRM 1570	310	0,06837	6			2,890	0,390	12,20		0,030	75,9		2,14				0,117	55,6	0,570	
SRM 1572	92	3,10021	0,21			0,030		0,80	16,50	0,080	23,0	0,170	60	13,30	4,84			100,0		29,0
SRM 1573	598	0,11233	3			1,520	0,570	2,00	4,70	3,7	0,034	246,0		1,59	10,80	14,890	0,063	0,054	0,835	30,9
SRM 1575	545	0,210						2,60	3,00	200,00	1,50	675,0		11,70				4,8		82,0
IRMM – Институт стандартов и измерений, Джил, Бельгия (CRM)																				
CRM 062	450					0,100		46,60		0,280	57,0			25,00						16,0
CRM 100	435						8,00													35,3
CRM 101	173										915,0									32,1
CRM 129											70,0									31,5
CRM 281		0,057	5,9			0,120		2,14	9,65	0,021	81,6	0,843	0,0	2,38				0,047	0,028	
CRM 402		0,093				0,178						6,93								
CRM 482	1103	0,850				0,560		4,12	7,03	0,480				2,47	40,90					100,6

Среди других организаций: IAEA – Международное агентство по атомной энергии, Вена; NRC – Национальный Совет по исследованиям, Канада, NIES – Национальный институт по изучению окружающей среды, Огайо, 16-2, Тсукуба, 305, Япония

миния и хрома при использовании обычного разложения кислотами (азотная или азотная и хлорная кислоты, табл.6.5). Эти кислоты, вероятно, переводили в раствор элементы из растительных тканей, но не из всех загрязняющих частиц почвы. Методом электронного микрондирирования в стандартном образце BCR₁₅₇₂ было идентифицировано несколько содержащих алюминий частиц, и загрязнение почвой поверхности листьев цитрусовых внесло 30% от общего содержания алюминия [64]. Намного более высокий вклад алюминия из почвенных частиц был определен в стандартном образце SRM₁₅₇₃ «листья помидоров», и представляется вероятным, что наиболее доступные стандартные образцы для анализа растений загрязнены частицами почвы. Поэтому при использовании обычного кислотного разложения растительных образцов следует помнить, что частицы почвы останутся частично неразложившимися. Это не только уменьшает восстановление алюминия, хрома и других литофильных элементов, но может иметь также негативные последствия для использования электрохимических методов или методов, требующих полной минерализации пробы.

Таблица 6.5.

Средние концентрации и восстановление алюминия и хрома в SRM 1672 (листья цитрусовых) при разных методах разложения и одной и той же методике определения (ICP-AES)

Раствор, используемый для разложения	n	Концентрация, мкг/г ± стандартное отклонение		Восстановление, %	
		Al	Cr	Al	Cr
HNO ₃	8	63±8	0,60±0,18	68	75
HNO ₃ + HClO ₄	8	70±10	0,69±0,15	76	86
HF + HNO ₃ + HClO ₅	6	91±7	0,81±0,18	99	101
Сертифицированное значение		92±15	0,80±0,20		

Фоновые концентрации

Растения и растительный опад могут служить в качестве «приемника» атмосферных загрязнителей. Следовательно, программы биомониторинга могут быть спланированы для обеспечения ретроспективных исследований, выявления долговременных трендов выпадений следовых элементов, а также оценки текущего уровня загрязнения.

В таких ретроспективных исследованиях одной из задач может быть оценка «естественных» концентраций элементов в растениях (то есть концентраций, существовавших в доиндустриальный период). Однако в предыдущих главах было показано, что, особенно в Северном полушарии, «естественные» концентрации, вероятно, уже не существуют. Поэтому для обозначения современных концентраций следовых элементов в растениях, не подвергающихся воздействию антропогенного загрязнения, было предложено использовать термины «типичные», а не «естественные» или «нормальные» концентрации [45].

Эти типичные, или фоновые, концентрации элементов в растениях можно оценить, измеряя концентрации в пробах из отдаленных районов или в старинных материалах. Однако сравнить концентрации элементов в образцах одного и того же вида (или рода) из отдаленных зон и района исследования может быть непросто, несмотря на применение сходных методов отбора, подготовки и анализа проб. Два местообитания могут существенно различаться по их биологическим и экологическим характеристикам, и концентрации некоторых элементов в пробах из отдаленных районов могут оказаться выше, чем в пробах из подверженных антропогенному воздействию районов. Например, мхи из холодных пустынь континентальной Антарктики содержат более высокие концентрации литофильных элементов, чем собранные в фоновых районах Италии (табл. 6.6) [65].

Точно так же доступные старинные образцы редко могут быть использованы для оценки естественных значений. Как правило, они собирались не для аналитических целей и, вероятно, во время сбора и препарирования были загрязнены пылью и загрязненным воздухом гербариев или старых лабораторий. Однако информация об естественных концентрациях следовых элементов в изучаемых видах может быть почерпнута из литературы (например, [66–70]); при этом необходимо помнить о том, что данные должны быть тщательно проверены на надежность и качество пробоотбора, пробоподготовки и аналитических методов.

Для выделения вызванных антропогенным воздействием пространственно-временных тенденций выпадения следовых элементов необходима оценка биологической и экологической вариабельности («фоновое шума»). Поэтому при биомониторинге, проводимом в юридических, управленческих или научных целях, данные о фоновом уровне концентраций следовых элементов в растениях часто получают при сборе проб в ненарушенных эталонных районах. Подходящие долговременные серии проб редко доступны, и поэтому обычно получают краткосрочные ретроспективные данные, анализируя годовые кольца деревьев, листья, растительный опад или части куртин мхов

Таблица 6.6.

Концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса) в образцах мхов из относительно незагрязненных районов Италии и севера Земли Виктории (Антарктика), измеренные с использованием одинаковых аналитических методов [65]

Виды	Место сбора	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
<i>Hylocomium splendens</i>	Италия	700	14	0,27	0,9	8,6	457	0,11	150	154	1,3	17,0	32
<i>Scleropodium purum</i>	Италия	1200	21	0,29	2,3	8,6	760	0,09	118	260	1,6	10,0	30
<i>Hypnum cupressiforme</i>	Италия	1600	32	0,30	2,4	8,4	1290	0,11	178	156	1,8	15,0	26
<i>Bryum pseudotriquetrum</i>	Антарктика	4300	108	0,13	5,7	7,2	3100	0,15	207	840	4,4	6,3	64
<i>Sarconeurum glaciale</i>	Антарктика	4600	115	0,13	9,6	11,0	3560	0,14	234	1340	4,8	1,2	59

и талломы лишайников разного возраста. Во всех этих случаях сбор проб и анализ могут быть выполнены способами, позволяющими проводить сравнительный анализ.

Рекомендуется также, особенно для проектов долгосрочного биомониторинга, хранить пробы с известными характеристиками для будущих анализов и сравнения. Тщательное консервирование и хранение разнообразных проб может быть полезно для обменов и согласований между лабораториями и национальными банками образцов [71]. Лабораторный банк образцов также очень полезен для отсроченной химической характеристики и особенно для ретроспективных оценок и отслеживания недавно идентифицированных поллютантов. Кроме того, это необходимо для оценки результатов биомониторинга в случае возникновения сомнений по поводу качества данных или после появления более совершенного аналитического оборудования.

Оценка и обработка данных

Статистическая обработка является очень важным компонентом программ биомониторинга, так как она улучшает вид, значение и представительность «сырых» аналитических результатов. По мере возможности, статистики должны включаться в число участников проектов биомониторинга для установления степени достоверности всех видов исследования (например, репрезентативности проб, количества и расположения площадей, частоты пробоотбора, контроля качества

аналитических методов) и предотвращения субъективных профессиональных суждений, которые могут основываться на неадекватной информации или некорректном применении статистических данных.

Для большинства проектов биомониторинга следовых элементов характерны большие объемы данных; поэтому статистические анализы с использованием компьютера незаменимы для проверки качества данных и проведения их быстрой и надежной оценки. Как правило, обработка данных начинается с предварительных тестов для поиска трендов (то есть систематических изменений результатов во времени). Тренды могут быть обусловлены изменениями окружающей среды, а также функционированием аналитических инструментов. Эти факторы могут также вызывать отклонение серий данных от статистической нормальности. Поэтому перед вычислением средних значений и стандартных отклонений всегда необходимо вынести некоторые суждения по поводу реальности намечающихся результатов. После установления надежности всех наборов данных, они должны быть сохранены на автоматизированных рабочих местах или в персональном компьютере. Существует много книг о статистических методах, применяемых к аналитической работе [3, 22, 71–74], и необходимо их использовать для применения соответствующих параметрических или непараметрических тестов.

Проблемой при использовании растений в качестве биомониторов (особенно лишайников и мхов) является высокая вариабельность результатов. Коэффициент вариации выше 50% часто встречается у элементов, ассоциированных с частицами почвы (алюминий, железо, хром, барий, марганец и никель). Эти флуктуации абсолютных значений препятствуют как оценке фоновых концентраций, так и сравнению содержания элементов в пробах с разной степенью загрязнения почвой. Поэтому перед сравнением и вычислением пространственно-временных закономерностей выпадения следовых элементов на изучаемой территории рекомендуется нормализация «типичных» концентраций элементов в растениях к составу поверхностного слоя почв.

Для получения информации о возможных источниках следовых элементов массивы данных биомониторинга часто анализируются с помощью метода главных компонент и других близких многомерных статистических методов [75–78]. Эти статистические методы удаляют избыточную информацию из огромного количества данных об окружающей среде и выводят небольшой набор «производных» переменных или факторов для представления основной информации. В региональных мониторинговых исследованиях, если концентрации элементов не были нормализованы к составу почвы, фактор загряз-

нения почвой часто объясняет основную часть дисперсии в массиве данных. Однако факторный анализ и вращение факторов (варимакс) обычно позволяют идентифицировать другие источники элементов и соответствующие им маркеры (таблица 6.7).

Таблица 6.7.

Обычные источники следовых элементов, идентифицируемые при анализе главных компонент их концентраций, измеренных в растительных образцах

Источники загрязнения	Элементы
Почва	Al, As, Cr, Cs, Fe, Ga, La, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Sc, Se, Th, V, Y
Выбросы транспорта	Br, Ca, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn
Цветная металлургия	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, W, Y, Zn
Сжигание нефти	Ni, V
Морские аэрозоли	B, Ca, Cl, Li, Mg, Na, Se, Sr
Сжигание отходов	As, Cd, Co, Cs, Hg, Se
Сжигание угля	Br, Cd, Cs, Fe, Hg, Ni, Pb, Sc, Se, V, W, Zn
Производство чугуна и ферросплавов	Al, As, Fe, Mn, Sb, Sc, Se
Дальний перенос	As, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, Tl, V, Zn
Высшие растения	Ba, Ca, Cs, Cu, Mg, Mn, Rb, Sr, Zn

По возможности, для описания количественных данных следует использовать графические методы (например, традиционные гистограммы), а не таблицы. Карты или схемы также очень полезны для представления информации, и для этих целей используются компьютерные программы. Методами кригинга, например, можно интерполировать концентрации следовых элементов между пробными площадями и оценить концентрации в любой точке изучаемого района. Как правило, пространственное распространение следовых элементов в изучаемом районе представляется картой изоплет, а также трехмерными изображениями (например, рис. 6.6).

Данные, собранные в ходе проекта биомониторинга, должны быть не только адекватно обработаны, но и доступны. Кроме того, так как данные часто «переинтерпретируются» пользователями, которые не всегда имеют опыт работы в области биомониторинга, антропогенные воздействия и тенденции должны быть четко отделены от внутренней биологической вариабельности, и срочные или непредвиденные проблемы окружающей среды должны быть четко идентифицированы.

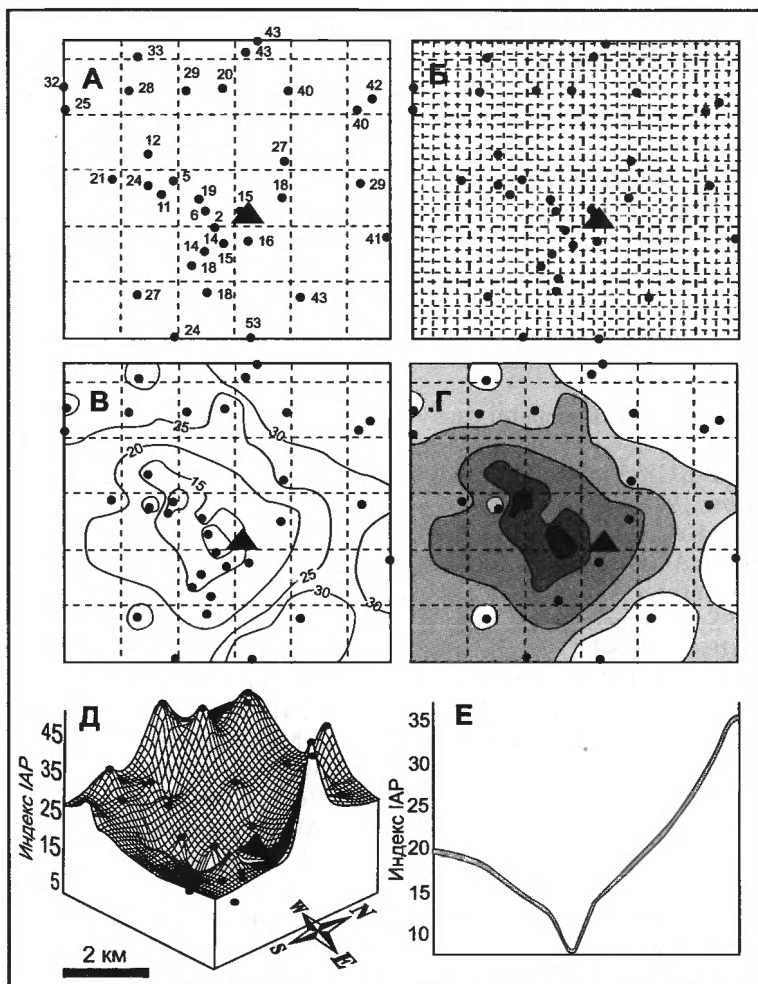


Рис. 6.6. Результаты применения метода кригинга для биомониторинга на территории, прилегающей к мусоросжигательной установке. А – значения индекса чистоты атмосферы (IAP), основанного на видовом богатстве и встречаемости лишайников на площадках, случайно расположенных в изучаемом районе; Б – регулярная сетка значений Z, полученная из данных с неравномерно расположенных площадок; В – контурная карта: двумерное представление трехмерных данных, смоделированное на основе XYZ данных регулярной сетки, интерполированных из натуральных данных; Г – контурная карта с заливкой; Д – трехмерная модель; Е – поперечный “срез” через поверхность

После прочтения этой главы читатель должен понимать функции растений и основы биогеохимического круговорота следовых элементов. Кроме того, необходимо оценить значение технических деталей, а также требования к планированию фитомониторинга почвенного и атмосферного загрязнения. Это необходимо для избежания концептуальных ошибок и для продвижения существенной для окружающей среды отрасли науки к сбалансированному развитию.

Принимая эти основы и предпосылки, в следующей главе будут рассмотрены детали биомониторинга с использованием конкретных групп растений.

Литература

1. Iyengar GV. *Elemental Analysis of Biological Systems*. Boca Raton: CRC Press, 1989.
2. Mann CK, Vickers TJ, Gulick WM. *Instrumental Analysis*. New York: Harper & Row, 1974.
3. McKenzie HA, Smyth LE, eds. *Quantitative Trace Analysis of Biological Materials*. Amsterdam: Elsevier Sci Publ., 1988.
4. Montaser A, Golightly DW. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. New York: VCH, 1992.
5. Alfassi ZB, ed. *Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH, 1994.
6. Nürnberg HW. Editorial to inorganic analysis in the environmental research and protection. *Fresenius' Z Anal Chem* 1984; 317:197-199.
7. Markert B. *Instrumental Element and Multi-Element Analysis of Plant Samples. Methods and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
8. Tölg G. The role of trace elements for life from the point of view of an analytical chemist. In: Merian E, Haerdi W, eds. *Metal Compounds in Environment and Life. Interrelation between Chemistry and Biology*. Northwood: Sci Technol Lett., 1992:1-22.
9. Kingstone HM, Jassie LB. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. *Anal Chem* 1986; 58:2534-2541.
10. Zarcinas BA, Cartwright B, Spouncer LR. Nitric acid digestion and multielement analysis of plant material by inductively coupled plasma spectrometry. *Commun Soil Sci Plant Anal* 1987; 49:190-197.
11. Würfels M, Jackwerth E, Stoeppler M. Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid. Part 2. Identification of the reaction products. *Anal Chim Act* 1989; 220:17-30.
12. Greenberg RR, Kingston HM, Watters RL. Dissolution problems with botanical reference materials. *Fresenius' Z Anal Chem* 1990; 338:394-398.
13. Sulcek Z, Povondra P. *Method of Decomposition in Inorganic Analysis*. Boca Raton: CRC Press, 1989.
14. Woittiez JW, Sloof JE. Sampling and sample preparation. In: Alfassi ZB, ed. *Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH, 1994:59-107.

15. Mizuiki A. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
16. Robbins WB, Caruso JA. Development of hydride generation methods for atomic absorption analysis. *Anal Chem* 1979; 51:889-899.
17. Irving HMNH. *The Analytical Application of Dithizone*. Boca Raton: CRC Press, 1980.
18. Cheng KL, Ueno K, Imamura T. *Handbook of Organic Analytical Reagents*. Boca Raton: CRC Press, 1982.
19. Terada K. Separation and preconcentration of trace elements. In: Alfassi ZB, ed. *Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH, 1994:109-144.
20. Moody JR. NBS clean laboratories for trace element analysis. *Anal Chem* 1982; 54:1358-1376.
21. Moody JR, Beary ES. Purified reagents for trace element analysis. *Anal Chem* 1982; 29:1003-1010.

ГРИБЫ И ВЫСШИЕ РАСТЕНИЯ КАК БИОМОНИТОРЫ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ

Введение

В течение последних десятилетий развитие новых методов надежного многоэлементного анализа растительных образцов привело к росту применения биогеохимических методов. Были опубликованы тысячи статей о загрязнении почвы и растительности металлами в районах, находящихся под воздействием горнодобывающих, металлургических и других промышленных производств, а также в агроэкосистемах, в которые поступают удобрения, сточные воды или металлосодержащие пестициды. В большинстве работ рассматриваются специфические экологические проблемы ограниченных территорий. Часто накопление металлов в почве и их доступность для растений рассматриваются вместе. Этот подход, несомненно, является наиболее надежным, поскольку аккумулятивные реакции высших растений на загрязнение почвы зависят от специфики видов растений и почвенных факторов района исследований, которые могут сильно варьировать в разных экосистемах и в географическом масштабе. Как правило, большинство видов растений может использоваться в качестве биомониторов почвенных следовых элементов в локальном масштабе. Однако в этой главе будет уделено внимание тем видам растений, которые позволяют обнаружить загрязнение почвы или наличие минерализации в региональном и континентальном масштабах.

Сосудистые растения транспортируют элементы из почвы, поглощая их через корни, но в то же время подвержены воздействию атмосферных выпадений. На многие грибы, напротив, атмосферные поллютанты оказывают слабое влияние, поэтому следует подчеркнуть их роль для биомониторинга почвенных элементов. Незащищенная поверхность грибных гиф распространяется на большие площади субстрата, и очень высокое соотношение площади поверхности к объему мицелия создает условия для существенного обмена воды и микроэлементов. Более того, мицелий может существовать в почве в

течение многих лет, в то время как время жизни плодовых тел над поверхностью почвы составляет несколько дней (то есть они мало подвержены действию атмосферных выпадений). Среди биотических компонентов наземных экосистем часто именно грибы накапливают максимальные концентрации металлов в плодовых телах. Следовательно, поскольку дикорастущие грибы могут быть важной составляющей рациона животных и человека, оценка их элементного состава важна не только для целей биомониторинга, но и для определения риска для консументов. Поэтому в данной главе будут также обсуждаться аспекты питания грибов и видоспецифичные особенности накопления ими следовых элементов.

Некоторые виды травянистых растений являются космополитами и служат надежными биомониторами загрязнения почвы в крупном масштабе, несмотря на то, что атмосферные выпадения оказывают на них более сильное влияние, чем на грибы. Однолетние растения обычно имеют довольно небольшие корни и, следовательно, могут служить индикаторами почвенного загрязнения или геохимических аномалий в неглубоких слоях почвы. Корневые системы многолетних растений, напротив, проникают на глубину до 30 м и могут перемещать металлы из рудных тел, перекрытых другими породами, в наземные части растений. Действительно, некоторые виды деревьев успешно использовались для биогеохимических исследований в ряде экосистем – от арктических до умеренных лесных и жарких пустынных. Кроме того, при листопаде и отмирании целых растений или их частей следовые элементы, в конечном счете, накапливаются в верхних горизонтах почвы. Эти элементы становятся доступными для травянистых растений, определяя косвенное воздействие глубинных геохимических аномалий.

В недавнее время интерес к биогеохимическим исследованиям был связан с поиском месторождений благородных металлов (главным образом, золота) и урана. Однако оценка концентраций следовых элементов в видах растений-космополитов может быть также использована для развития крупномасштабной сети биомониторинга. Например, применение биогеохимических методов в широкомасштабных проектах поможет определить территории, находящиеся под воздействием естественных геохимических аномалий, и исключить этот фактор при расчете загрязнения, связанного с деятельностью человека. Предварительная информация, полученная на грибах и/или высших растениях, также необходима для четкого выявления территорий, находящихся под воздействием антропогенного загрязнения почвы, и для оценки вероятности поступления металлов в наземные пищевые цепи.

Экофизиология грибов и их взаимодействие со следовыми элементами

Грибы используют готовые органические соединения в качестве источника энергии и углерода для биосинтеза. Поэтому в наземной среде грибы встречаются повсеместно в виде одноклеточных дрожжей или полиморфных и нитчатых организмов (многие из которых образуют сложные макроскопические плодовые тела), везде, где имеется в наличии подходящий органический субстрат. Простые соединения, например моносахариды и аминокислоты, перемещаются непосредственно через клеточные мембраны грибов, более сложные, такие как дисахариды, разлагаются на мономеры вне грибных клеток с помощью внеклеточных ферментов, выделяемых клеточными стенками. В связи с наличием такого внешнего «переваривания» вокруг клеток образуется зона «ферментной эрозии», и грибная гифа должна постоянно расти в зону, богатую питательными веществами. Таким образом, клетки грибов находятся в тесном контакте и взаимодействии с окружающей почвой/водой. Кроме того, поскольку грибы выделяют метаболиты, которые могут растворять следовые элементы, они часто подвержены непосредственному влиянию токсичных концентраций металлов в растворах, поступающих из насыщенных минеральными солями почв или загрязненной среды. Токсичные металлы могут воздействовать на грибы, снижая видовое разнообразие и производя отбор устойчивых форм. Целый ряд грибов, относящихся к разным систематическим группам, может выживать и расти в среде, загрязненной металлами [1–5].

Взаимодействие между токсичными металлами и грибами уже давно стало объектом научных исследований, поскольку на основе некоторых металлов изготавливаются многие фунгициды, используемые для контроля за патогенами растений и предохранения природных и синтетических материалов [6, 7]. Металлы (особенно металлорганические соединения) могут наносить вред грибам, как и многим другим организмам, блокируя функциональные группы ферментов и системы транспорта ионов, вытесняя эссенциальные ионы металлов из биомолекул и функциональных групп, изменяя свойства ферментов и инактивируя их, нарушая целостность мембран клеток и органелл. Однако некоторые виды грибов имеют биохимические и структурные особенности (например, экстрацеллюлярные полисахариды или метаболиты для связывания или осаждения металлов, непроницаемые клеточные стенки, синтез металлотионеинов) или могут развивать приспособления на физиологическом и/или

генетическом уровнях (морфологические изменения или модификационные приспособления к окружающей среде), снижающие доступность и токсичность металлов [5, 8].

У грибов может частично или полностью отсутствовать внутреннее подразделение на отдельные клетки, так что передвижение метаболитических веществ, органелл и даже ядер может свободно происходить по всей длине гиф. Транспорт катионов внутрь гифы возможен благодаря H^+ -АТФазе плазматической мембраны, выбрасывающей наружу протоны и генерирующей трансмембранный электрохимический протонный градиент. Катионы, такие как K^+ , могут поступать в клетки с помощью как систем-переносчиков, так и канальных систем (то есть белков, которые выполняют функцию входных пор в плазматической мембране), позволяющих ионам перемещаться по электрическому и/или химическому градиенту. Внутриклеточные концентрации металлов модулируются с помощью полипептидов, связывающих металлы (металлотиионеинов), вакуолярной компартментализации и химических трансформаций. Как и другие почвенные организмы, грибы могут окислять, редуцировать, метилировать и деалкилировать металлы. Таким образом, они играют важную роль в биогеохимическом круговороте элементов и могут осуществлять некоторые важные их превращения. Например, метилирование ртути грибами можно рассматривать как важный механизм детоксикации, поскольку более летучая метилртуть выделяется из мицелия. Однако метилртуть – один из наиболее токсичных поллютантов, поскольку она накапливается в растениях, и ее концентрации возрастают по мере продвижения по наземным трофическим цепям и становятся опасными для человека (см. главу 2). Тем не менее, было также показано, что грибы могут действовать во благо экосистемы посредством разложения триметилсвинца и органических соединений олова и ртути [9–11].

Применение грибной биомассы, особенно нитчатых форм, в качестве адсорбента для удаления радионуклидов, металлов или металлоорганических соединений из загрязненных вод становится областью повышенного интереса биотехнологов [3, 5, 12] и будет обсуждаться в главе 12. Съедобные грибы, плесени и высокобелковые дрожжи уже включены в рацион питания человека и используются в коммерческом производстве антибиотиков, ферментов, лимонной кислоты и спиртов. Однако способность микроскопических грибов и дрожжей к накоплению следовых элементов и радионуклидов открывает новые биотехнологические перспективы. Прочие группы микроорганизмов тоже способны трансформировать и накапливать металлы, однако грибы имеют некоторые уникальные

особенности: они эффективно заселяют субстраты, их легко культивировать и при этом получать высокую биомассу. Кроме того, отмершие ткани грибов могут связывать металлы, не требуя при этом обеспечения питательными веществами и делая полезными огромные количества отходов промышленных бродильных цехов.

Более того, в недавних публикациях [13–17] высказано предположение, что, хотя грибные системы необязательно заменят существующие технологии восстановления окружающей среды, их потенциальная польза для «полировки» результатов грубых небиологических и неэффективных мероприятий или в качестве системы для восстановления ценных металлов из руды и отходов имеет интересные перспективы.

Участие сапротрофных и микоризообразующих грибов в круговороте элементов

Физиологическая деятельность макроскопических грибов – сапрофитов и микориз – оказывает существенное влияние на круговорот почвенных следовых элементов. В наземных экосистемах разложение органического вещества производится последовательным рядом микроорганизмов и характеризуется стадиями, отражающими нарастающие изменения природы субстрата и условий среды. Когда части растений падают на землю и включаются в состав подстилки или самой почвы, их быстро заселяют сапротрофные грибы (главным образом *Oomycetes* и *Zygomycetes*). По мере использования питательных веществ это население сокращается, и происходит колонизация субстрата целлюлозоразрушающими грибами (например, *Asco*- и *Deuteromycetes*). Медленнорастущие *Basidiomycetes* (лигнинразрушающие грибы) обычно появляются гораздо позже, когда становятся доступными в больших количествах сложные или устойчивые органические соединения, такие как лигнин. Данная сукцессия описана по плодовым телам и совсем необязательно отражает сукцессию вегетативных гиф. Например, хорошо известно, что базидиомицеты требуют наличия существенных резервов элементов питания и длительной предварительной стадии вегетативного роста перед тем, как появятся плодовые тела. Несмотря на это, сукцессия сапротрофных грибов в естественном субстрате показывает, что они имеют различные источники питания (т.е. различную доступность микроэлементов) в постоянно изменяющейся среде, и это обязательно окажет влияние на поглощение и накопление микроэлементов разными

грибами. Более того, даже на одной и той же площадке элементный состав отдельных плодовых тел может варьировать.

После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 году предметом особого беспокойства являлись длительный период полураспада радиоактивного цезия, высокий уровень энергии излучения и возможности его поступления в биологические системы. Начиная с того времени, сообщалось о высоких и весьма изменчивых концентрациях радиоактивного цезия в съедобных грибах в горных районах Европы [18, 19]. Было также показано, что сапротрофные и микоризообразующие базидиомицеты эффективно накапливают радиоактивный цезий; кроме того, интенсивность круговорота этого элемента очень низка, и поэтому создается крупный пул радиоактивного цезия в почве. Уровень цезия в молоке коз в Норвегии неожиданно возрос более чем через 2 года после аварии на Чернобыльской АЭС в связи с образованием многочисленных спорофоров на гифах грибов, которые накопили цезий за годы после аварии [20]. Даже через девять лет после Чернобыльской трагедии съедобные грибы – культивируемые или дикорастущие – показывали высочайшие уровни активности цезия в России, а их потребление до сих пор вызывает 60–70%-ное увеличение активности цезия в организме людей осенью [21].

С использованием двух изотопов цезия (^{134}Cs и ^{137}Cs), имеющих различный период полураспада и образующихся в постоянном соотношении при ядерном расщеплении, было показано, что существенная доля радиоактивного цезия в упомянутых выше грибах поступила в результате не взрыва на ЧАЭС, а испытаний атомного оружия, производившихся на много лет раньше [22]. Таким образом, глубина нахождения мицелия в почве – еще один параметр, оказывающий влияние на накопление микроэлементов и радиоактивных поллютантов в различных видах грибов на одной и той же площадке. Когда поллютанты находятся в самых верхних слоях почвы (например, радиоактивный цезий из Чернобыля), они в основном накапливаются сапротрофными видами. Напротив, на микоризные симбионты, связанные с глубоко расположенными корнями деревьев, недавние выпадения не оказывают сильного влияния, но они больше подходят для мониторинга предшествовавших атмосферных выпадений.

В естественных условиях микоризы представляют собой поглощающую часть корневых систем большинства высших растений (рис. 7.1). Везикулярно-арбускулярная микориза, вероятно, самый древний и широко распространенный вид симбиоза между грибами и растениями. Однако в результате последующей эволюции появились другие типы микориз, специализированные по отношению к типу почвы, виду растения-хозяина и симбиотического гриба. Тем не

менее, все известные типы микориз имеют одну общую особенность: грибная гифа простирается от корня растения-хозяина в почву и поглощает и проводит минеральные элементы питания. Хорошо известно, что грибы-микоризообразователи могут усиливать рост растений, увеличивая поглощение азота, фосфора и микроэлементов (например, меди, цинка, кобальта) [23, 24]. Гриб также получает выгоду от мутуалистической связи с растением, которое поставляет углерод. Растения, в большой степени зависящие от симбиоза с грибами, имеют более грубые корневые системы и образуют меньшее число корневых волосков в бедных почвах. Более того, мицелиальная сеть может устанавливать подземные связи между различными видами растений-хозяев (см. рис. 7.1), и, следовательно, макро- и микроэлементы могут перемещаться по этой сети от доминирующих к подчиненным видам растений [25].

Возможность использования высших грибов в качестве чувствительных биомониторов микроэлементов почти не изучалась. Однако

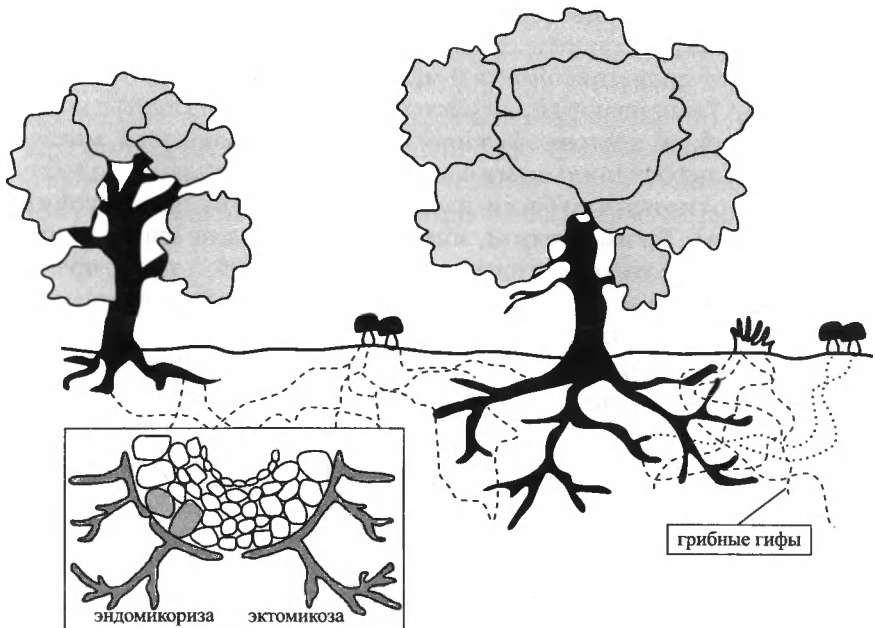


Рис. 7.1. Схема эндо- и эктомикориз, показывающая общую структуру и взаимодействия, облегчающие поглощение и перенос элементов к растению-хозяину и их поступление в симбиотические грибы и другие растения

имеются сведения о том, что чрезвычайно высокие концентрации металлов в почве могут приводить к существенному снижению числа видов грибов, образующих плодовые тела. Было показано, что это снижение может начинаться, когда концентрации металлов в верхнем горизонте почвы примерно в три раза превышают фоновые [26]. Чувствительные и менее чувствительные виды были обнаружены в обеих функциональных группах грибов: подстилочных и микоризообразующих. Показано, что лисичка желтая (*Cantarellus cibarius*), *Hydnum rufescens*, *Mycena metata* и виды рода *Russula* чувствительны к загрязнению почвы следовыми элементами, а *Laccaria laccata*, *Paxillus involutus* и *Amanita muscaria* устойчивы [26, 27]. Чувствительность микоризообразующих грибов может влиять на чувствительность симбиоза гриб-растение. Имеются данные о том, что металлоустойчивые макроскопические грибы, такие как *A. muscaria*, *P. involutus*, *Lactarius rufus* и *Scleroderma flavidum*, образующие эктомикоризы, могут повышать устойчивость видов берез к некоторым металлам [28, 29]. Более того, было показано, что металлоустойчивые микоризообразующие грибы, взятые с загрязненных площадок, могут придавать устойчивость растениям [5, 30, 32].

Эффективность защиты от поллютантов может варьировать в зависимости от вида микобионта и металла, но экто- и эндомикоризы (см. рис. 7.1) защищают корни растения, связывая металлы с компонентами грибной клеточной стенки (хитином, целлюлозой, меланином) или сульфогидрильными соединениями (пептидами, подобными металлотионеинам) или изолируя их во внутриклеточных вакуолях [24]. Таким образом, микоризообразующие грибы выполняют роль «биологических фильтров» для растений, а также чрезвычайно важны при мелиорации и посадке лесов на загрязненных металлами территориях.

Огромное накопление некоторых элементов в спорофорах базидиомицетов может также иметь значение для естественных биогеохимических циклов. В 1931 году Тэр Мойлен [33] обнаружил, что мухомор *A. muscaria* накапливает ванадий в местах с незагрязненной почвой. В последние десятилетия этот факт был подтвержден; кроме того, было показано, что этот вид также накапливает селен, кадмий и бром [34]. Следовательно, в связи с высоким содержанием элементов вне зависимости от их концентрации в почве, *A. muscaria* не может быть использован в качестве биомонитора [35]. Тем не менее, было подсчитано, что наличие многочисленных спорофоров в течение примерно 14 дней (т.е. их средней продолжительности жизни) приводит к обороту 1,4% общего пула кадмия и 0,65% ванадия в подстилке и верхнем (0–5 см) слое загрязненной лесной почвы. Кроме того, было

показано, что ткань спорофора высвобождает элементы в доступной для растений химической форме [36]. Таким образом, мухомор способствует перемещению некоторых микроэлементов из почвы в растения в загрязненных экосистемах, облегчая поступление этих элементов в цепи питания. Однако, поскольку этот гриб ядовит, он не является непосредственным источником поллютантов для консументов.

Ртуть обычно не играет существенной роли в наземных пищевых цепях. Она может образовывать хелатные соединения с веществами гумуса и становится относительно недоступной. Она также задерживается в корнях растений, и только небольшое ее количество поступает в побеги. Однако грибы составляют наиболее важное исключение и могут быть значимым источником ртути и других металлов для человека. Поэтому в некоторых странах, например, Германии, в связи с высокой концентрацией ртути в съедобных грибах были разработаны и одобрены рекомендации, ограничивающие потребление дикорастущих грибов до 200–250 г на взрослого человека в неделю.

Также рекомендуется проводить оценку содержания металлов в субстратах, используемых для культивирования съедобных грибов, и отказаться от использования компоста на основе коммунальных отходов и осадков сточных вод. Однако мицелий культивируемых грибов обычно обновляется каждые 2–3 месяца (для улучшения урожая), что, вероятно, снижает накопление микроэлементов. Кроме того, среди имеющих в продаже грибов наименьший риск представляют те, что выращиваются на пшеничной или ржаной соломе, навозе, гипсе или торфе и потому имеют очень низкие концентрации токсичных металлов.

Накопление металлов макроскопическими грибами

Большинство особенностей грибов, обуславливающих перспективность их использования в биорекультивации и мелиорации, могут быть также полезными для биомониторинга следовых элементов в почве. Вегетативные клетки грибного мицелия имеют незащищенную поверхность, а отношение площади их поверхности к объему велико. Более того, отдельный мицелий может жить в течение многих лет и покрывать несколько гектаров почвы. Плодовые тела, наоборот, имеют высокую скорость роста, и вероятность того, что на протяжении своей короткой жизни они будут подвержены сухим и мокрым выпадениям из атмосферы, мала. Благодаря весьма эффективному накоплению следовых элементов тканями грибов, а также их компактности и гомогенности, разложение и анализ макроскопических грибов обычно проходит легче, чем анализ почвы и

высших растений (см. главу 6). Следовательно, грибы должны лучше подходить в качестве пространственно-временных биомониторов, как в самых верхних, так и в более глубоких слоях почвы (сапротрофные и микоризообразующие виды, соответственно). Однако, несмотря на то, что первые данные о накоплении элементов грибами были получены более 50 лет назад, и в последние десятилетия были опубликованы сотни статей по этому вопросу, сведения о потенциальной способности накопления следовых элементов грибами остаются противоречивыми, а возможность использования высших грибов в качестве биомониторов до сих пор находится в стадии обсуждения (см. обзоры [27, 34–42]).

Исследования поглощения металлов грибами, культивируемыми на искусственно загрязненных субстратах, показали наличие положительной корреляции между количеством элементов, добавленных в субстрат, и концентрациями, измеренными в плодовых телах. Однако данная взаимосвязь нечасто наблюдается между концентрациями металлов в дикорастущих грибах и почве. Корреляция, возможно, существует, но «замаскирована» различиями в распределении органического вещества и следовых элементов и их поглощении грибным мицелием, который в зависимости от почвенных условий и особенностей вида гриба распространяется в разных слоях почвы.

Как правило, концентрации следовых элементов в дикорастущих грибах зависят главным образом от вида гриба, и существенные различия обнаруживаются между разными видами грибов и даже в пробах одного вида, собранных на одной и той же площадке. В связи со слабым поглощением металлов корнями растений-хозяев сапрофитные грибы, питающиеся древесиной, и паразиты в среднем имеют самые низкие концентрации следовых элементов, тогда как наиболее высокие их концентрации часто обнаруживаются у сапрофитов, образующих мицелий в самых верхних (5–10 см) слоях гумуса (т.е. в слое почвы, имеющем самые высокие концентрации следовых элементов).

Например, в относительно незагрязненном дубовом лесу в центральной части Италии гумусоразрушающие грибы родов *Lycoperdon*, *Lepista* и *Macrolepiota* накапливали высокие концентрации серебра, мышьяка, кадмия и ртути (рис. 7.2). В целом, просматриваются большие меж- и внутривидовые различия в накоплении этих элементов, однако среднее содержание марганца не различалось между разными функциональными группами грибов. Когда сравнили элементный состав верхнего (0–10 см) горизонта почвы и листьев дуба (собранных на тех же пробных площадях и проанализированных с использованием тех же методов, что и грибы) с составом грибов, средние кон-

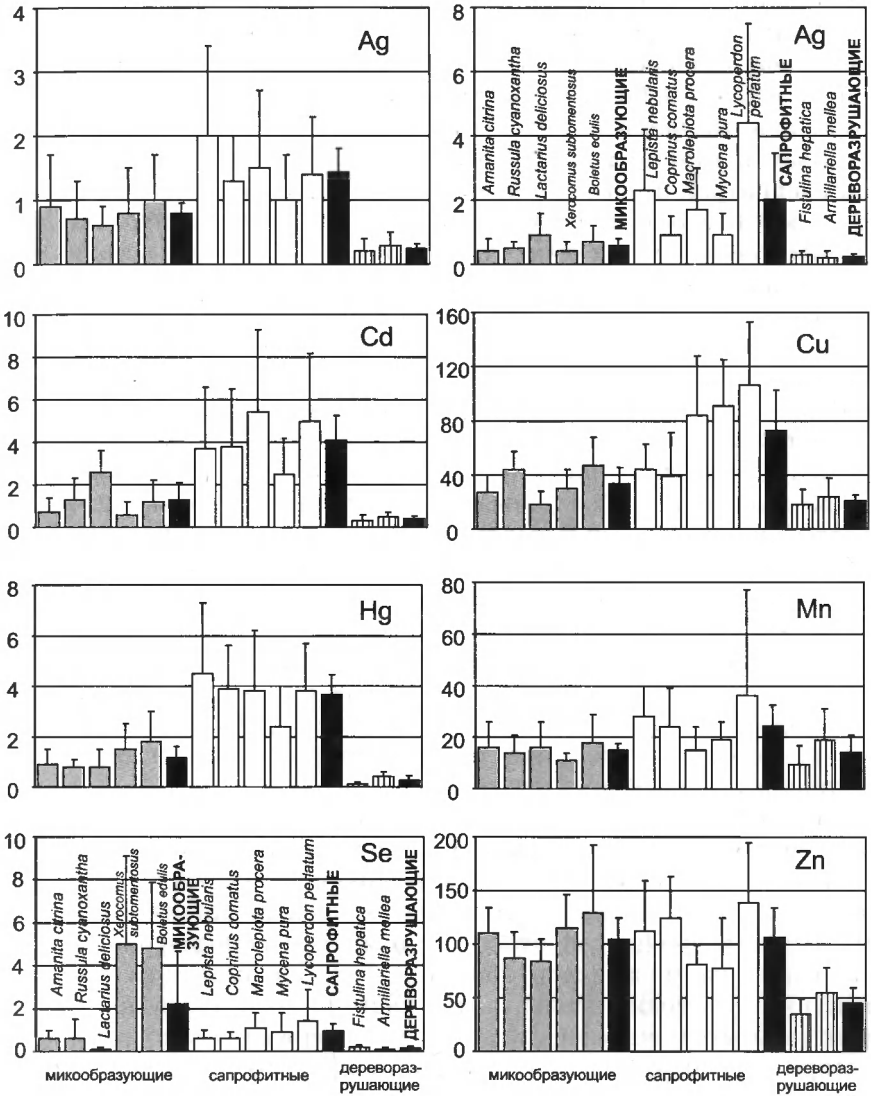


Рис. 7.2. Средние концентрации (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) следовых элементов в различных видах грибов (10 образцов каждого вида), собранных в относительно незагрязненном дубовом лесу. Черный столбик – средняя концентрация элемента

центрации серебра, кадмия, ртути и селена в 22 видах гумусоразрушающих и 25 видах микоризообразующих грибов оказались в 15–30 раз выше, чем в почве и листьях дуба (рис. 7.3). Концентрации марганца, напротив, были довольно сходны у всех 47 видов грибов, но гораздо ниже, чем в почве и листьях дуба.

Имеются также данные о том, что на относительно незагрязненных территориях некоторые другие элементы (никель, кобальт, свинец), как и марганец, не встречаются в грибах. Концентрации этих элементов в плодовых телах в целом ниже, чем в почве, и весьма сходны у разных видов грибов [42]. Хотя для сапротрофных и микоризообразующих грибов, собранных вдоль главных дорог в городских районах или в окрестностях свинцовоплавильных заводов, было показано статистически значимое увеличение концентраций свинца [27, 40, 41, 43], некоторые авторы считают, что большая часть металлов накапливается в связи с поверхностным загрязнением [44]. Более того, результаты нескольких биомониторинговых исследований в городских и промышленных районах показывают, что поглощение металлов сапротрофными грибами более высокое, чем микоризообразующими. Таким образом, представляется весьма вероятным, что в средах с повышенным атмосферным выпадением микроэлементов на элементный состав гумусоразрушающих грибов может оказывать влияние не только адсорбция металлов на поверхности гриба, но и загрязнение верхних горизонтов почвы. Хотя наши знания о видоспецифичных механизмах накопления элементов высшими грибами весьма бедны, микоризообразующие грибы, по-видимому, не подходят для биомониторинга атмосферных следовых элементов.

Данные по видам, характеризующимся самым эффективным накоплением металлов, – *A. muscaria* и *Agaricus* spp. (секция *Flavescentes*) – были намеренно исключены из графиков на рис. 7.2 и 7.3, так как эти виды имеют гораздо более высокие концентрации некоторых элементов, чем прочие сапротрофные и микоризообразующие грибы, собранные на той же территории (рис. 7.4). Поскольку эти грибы накапливают высокие концентрации кадмия, ртути и других токсичных элементов вне зависимости от их содержания в почве, многие авторы [35, 40, 45] единодушны во мнении, что они не могут быть использованы в качестве надежных биомониторов следовых элементов. Кроме того, принимая во внимание рекомендации FAO и WHO (Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных наций и Всемирной организации здравоохранения) по максимальному недельному потреблению металлов взрослыми людьми (например, 0,5 мг кадмия, 0,3 мг ртути), представляется своевременным совет не употреблять в пищу большое количество дикорастущих агариковых грибов.

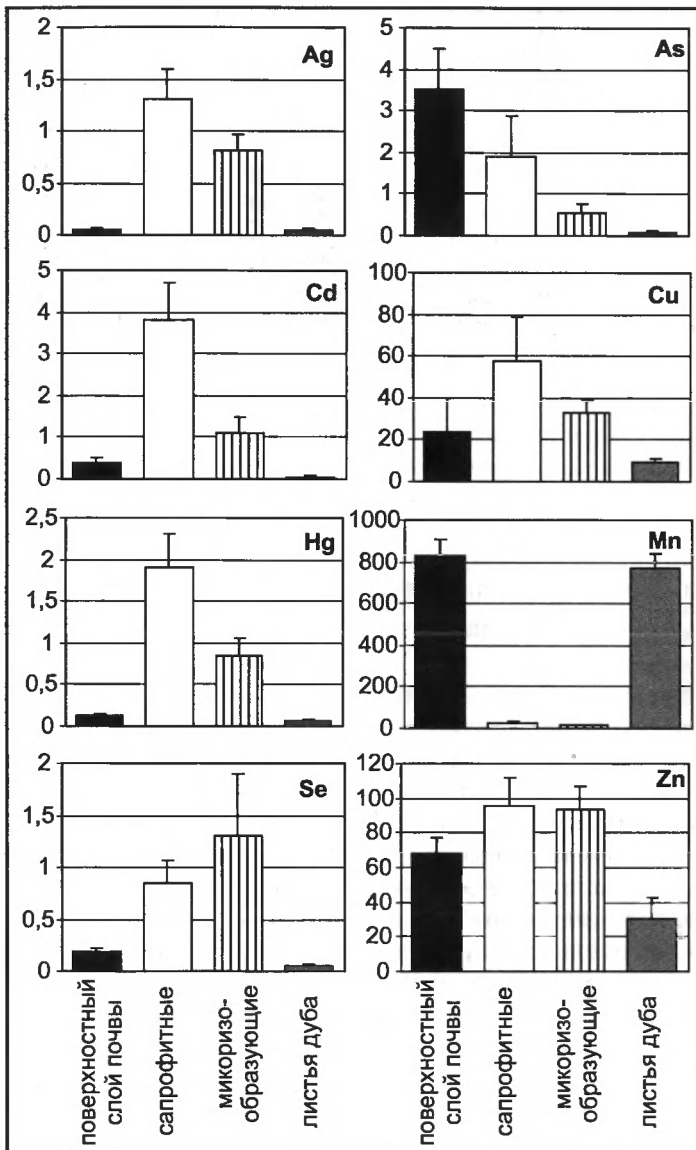


Рис. 7.3. Средние концентрации (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) следовых элементов в плодовых телах сапротрофных (22 вида) и микоризообразующих (25 видов) грибов в поверхностном горизонте почвы (0–10 см) и листьях дуба (*Quercus pubescens*), собранных в относительно незагрязненном лесу в Тосканы (центральная Италия)

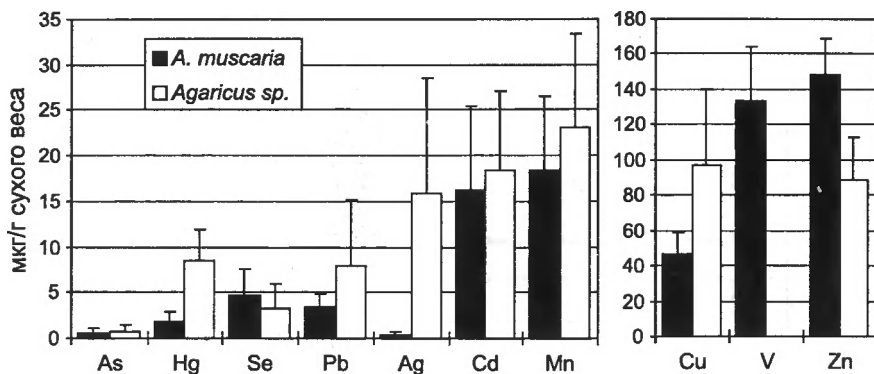


Рис. 7.4. Средние концентрации (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) следовых элементов в 15 спорофорах *Amanita muscaria* и *Agaricus sp.* (секция *Flavescentes*), собранных в незагрязненном лесу в центральной Италии

Использование высших грибов в качестве биомониторов загрязнения почвы

На сегодняшний день отсутствуют стандартные процедуры биомониторинга следовых элементов с помощью высших грибов. Недостаточное знание факторов, обуславливающих существенные различия в поглощении и накоплении следовых элементов макроскопическими грибами, не способствует проведению исследований по выбору наиболее подходящих видов и разработке протоколов сбора и анализа грибов для биомониторинга. В связи с громадным накоплением в наземных экосистемах высокотоксичных металлов, таких как ртуть и кадмий, большие усилия были направлены на оценку возможного вреда от используемых в пищу грибов для здоровья человека, а не перспектив их использования для биомониторинга. Кроме того, есть несколько недостатков практического плана, которые могут ограничивать или препятствовать применению макроскопических грибов в биомониторинге.

Один из недостатков заключается в том, что, несмотря на широкое географическое распространение некоторых видов базидиомицетов и высокую численность их плодовых тел (что позволяет проводить надежную статистическую оценку результатов анализа), продолжительность их жизни невелика, а продуктивность нестабильна во времени. Плодовые тела часто имеются в наличии лишь на коротком временном отрезке и только в определенных условиях среды

и климата. К сожалению, грибные гифы нельзя использовать вместо плодовых тел, поскольку по ним невозможно определить видовую принадлежность, а также получить их в количестве, достаточном для надежного анализа.

Второй недостаток состоит в том, что подобно высшим растениям некоторые виды высших грибов, вероятно, поглощают одни следовые элементы в гигантских количествах, а другие исключают. К сожалению, очень немногие полевые исследования были посвящены изучению видоспецифичных факторов, обуславливающих поглощение и/или исключение элементов. Таким образом, несмотря на то, что некоторые виды были предложены в качестве подходящих биомониторов (особенно для ртути и кадмия), их надежность остается не подтвержденной.

В-третьих, несмотря на составленные за последние десятилетия обширные базы данных о концентрациях следовых элементов во многих видах сапротрофных и микоризообразующих грибов, практические рекомендации по более надежным подходам к биомониторингу следовых элементов в загрязненных почвах с использованием грибов отсутствуют. Это обусловлено тем, что большинство исследований было проведено в относительно незагрязненных районах или на территориях с атмосферным загрязнением, а не в почвах вокруг геохимических аномалий или горнодобывающих и металлургических предприятий. Поэтому изменчивость концентраций металлов даже в образцах одного и того же вида гриба, вероятно, связана с почвенными особенностями и видоспецифичными характеристиками, а также внешним загрязнением в результате мокрого и сухого выпадения. Более того, отсутствует надежная информация относительно ответных реакций грибов на загрязнение почвы следовыми элементами.

Со времени Чернобыльской аварии в использовании высших грибов в качестве биомониторов радиоактивного загрязнения почвы наметился явный прогресс. Была обнаружена достоверная корреляция между доступным цезием в органических горизонтах почвы и загрязнением *Xerocomus chrysenteron* [46]. В данном случае накопление радиоактивного цезия в грибах легко объяснялось экологическими причинами (например, глубиной мицелия и неравномерным распределением элемента в почвенном профиле), а не видоспецифичными механизмами дифференцированного поглощения [47, 48]. Согласно данным, приведенным в этих работах, возможно использовать съедобные грибы в широкомасштабных исследованиях, однако необходимо тщательное рассмотрение экологических факторов, отвечающих за высокую изменчивость некоторых результатов. Таким образом, несмотря на то, что до сих пор остаются нерешенными вопросы

об экофизиологических факторах, влияющих на поглощение металлов грибным мицелием и перемещение металлов в плодовые тела, вероятно, можно применять некоторые общие концепции к биомониторингу следовых элементов.

Нижеследующие разделы содержат предложения по планированию пилотных исследований с использованием грибов, особенно в районах с минеральными отложениями или заводскими отходами, где колонизация ограничена небольшим числом видов растений.

Выбор видов грибов

Как и в случае растений-мониторов, предпочтение следует отдавать видам грибов, имеющим экологический оптимум на данной территории, образующим плодовые тела на протяжении почти всего года в количествах, достаточных для повторного сбора и анализа. Следует избегать как видов с экстремальным поглощением элементов (например, *Amanita muscaria* и *Agaricus* spp.), так и тех, что элементы не поглощают вовсе (например, *Cantharellus cibarius* и некоторые виды рода *Lactarius*), а также дереворазрушающих грибов. В целом наличие макрокопических грибов сильно зависит от влажности субстрата, а мицелиальная биомасса положительно коррелирует с содержанием гумуса и отрицательно связана с глубиной в почве. Кроме того, микоризообразующие грибы обычно доминируют в кислых почвах и гумусе, тогда как подстилочные грибы чаще встречаются на почвах, богатых кальцием (карбонатных почвах). Продукция плодовых тел, например, в лесу может варьировать от нескольких десятков до сотен кг/га.

Виды выбранных грибов будут различаться не только в зависимости от экологических особенностей района исследований, но и в соответствии с целями мониторинга. Как было отмечено ранее, сапротрофные грибы с поверхностным мицелием больше подходят для мониторинга загрязнения металлами верхних горизонтов почвы, тогда как грибы, образующие микоризы с растениями, имеющими неглубокую корневую систему, и/или с широколиственными деревьями с глубокими корнями, больше подходят для геохимического изучения различных слоев почвы. Например, несколько раз предлагалось использовать дождевик *Lycoperdon perlatum* в качестве надежного биомонитора для ртути и других металлов [34, 39, 41]. Этот сапротрофный вид имеет заметную способность к накоплению элементов (см. рис. 7.2) и широкое географическое распространение; его можно собирать несколько раз в год, и его внутренние части можно легко отделить для анализа. *Lepista nebularis*, *Macrolepiota procera* и *Micena pura* также подходят для пассивного мониторинга следовых элементов в верхнем горизонте почвы.

К сожалению, большинство исследований взаимосвязи концентраций следовых элементов в съедобных грибах и отдельных параметров почвы (например, содержание органического вещества, рН, структура, концентрация и доступность следовых элементов) касается только поверхностного горизонта (5-10 см). Поэтому отсутствуют данные о зависимости элементного состава микоризообразующих грибов от параметров глубоких слоев почвы. Однако, помимо *X. chrysesteron*, виды-микоризообразователи *Suillus luteus*, *Boletus edulis*, *Cortinarius* spp. и *Russula* spp. могут быть протестированы в качестве аккумулятивных биоиндикаторов для биогеохимических изысканий [34, 35, 39, 46].

Разработка схемы биомониторинга

В начале необходимо провести предварительные тесты для проверки взаимосвязи между концентрациями следовых элементов в разных слоях почвы и в видах грибов, выбранных в качестве биомониторов. Рекомендуется проверить не только распределение и доступность следовых элементов вглубь по почвенному профилю, но и рН, емкость катионного обмена, а также количество глины и органического вещества. В связи с большими различиями плотности органического и минерального вещества следует оценить концентрации следовых элементов по отношению к содержанию органического вещества, а не в мкг/г сухого веса почвы.

Главная проблема при выборе вида гриба в качестве биомонитора – отсутствие информации о возрасте, а также горизонтальном и вертикальном распространении мицелия. Обычно мицелии имеют вид сети или нитей, растущих радиально от центра. У некоторых сапрофитных видов, например, мицелий имеет классическую круговую форму («ведьмино кольцо»). Эта форма похожа на тарелку с толстым краем, которая быстро разрушается в центре, продолжая нарастать по периферии (до 200 м в диаметре и возрастом до нескольких сотен лет). Поверхностный рост мицелия минимален из-за высыхания поверхности. У некоторых видов мицелий углубляется на несколько сантиметров, но практически не проникает ниже гумусового горизонта. Развитие микоризообразующих грибов, напротив, имеют более сложное: некоторые из них образуют плодовые тела только при наличии симбиоза с растением-хозяином, тогда как спорофоры других видов (например, *Paxillus involutus*) [35] могут существовать в виде как микориз, так и сапрофитов, и тип нельзя определить в полевых условиях. Более того, поскольку узкая специфичность не характерна ни для растений-хозяев, ни для грибов-микоризообразователей

(например, было показано, что в культуре разные виды *Betula*, *Larix*, *Picea* и *Pinus* образуют эктомикоризы с *A. muscaria* [49]) в лесу грибы одного и того же вида могут расти на корнях разных видов растений (т.е. могут отражать доступность элементов в разных горизонтах почвы). Таким образом, при сборе образцов необходимо учитывать расположение плодовых тел и виды деревьев, составляющих лесной полог.

Требуется также проводить предварительную оценку концентраций следовых элементов в различных частях грибного спорофора и вариаций, связанных с возрастом, размером и стадией развития спорофора. Хотя имеются факты, что у некоторых видов грибов концентрации ртути и других металлов снижаются с увеличением размеров плодовых тел (т.е. количество элемента, перешедшего из мицелия, как бы «растворяется» в более крупных спорофорах), сообщалось также о противоположной тенденции или отсутствии значимой корреляции [41]. Общее число спорокарпов на данный мицелий и время их образования также могут определять различия в элементном составе. Поэтому всегда, когда возможно, необходимо на каждой пробной площадке собирать несколько плодовых тел одинакового возраста и размера, образовавшихся на одинаковой стадии плодоношения мицелия.

Также важно решить, какую часть спорокарпа анализировать. Сообщалось о существенных различиях между концентрациями элементов в ножке, мякоти шляпки и спороносном слое (гимениальных пластинках). Кроме того, элементный состав шляпки будет зависеть от количества уже высвободившихся базидиоспор. Поэтому рекомендуется собирать образцы на одинаковой стадии зрелости шляпки. Например, если в качестве биомонитора выбран *L. perlatum*, все внутренние ткани можно брать на анализ, а у других видов выбор ткани зависит в основном от их размеров, а также от цели исследований.

Как отмечалось ранее (см. главы 5 и 6), количество образцов каждого вида на каждой площадке и контроль за качеством сбора и аналитических процедур также чрезвычайно важны для успеха программ биомониторинга данного типа.

Вклад почвы и воздуха в содержание следовых элементов в высших растениях

Загрязнение почвы металлами стало предметом беспокойства во всем мире с 60-х годов, когда было показано, что необыкновенное, вызывающее острые боли заболевание «итаи-итаи» у японских фермеров, проживающих в нижнем течении реки Джинцу, было вызвано

хроническим воздействием кадмия. Заболевание заключалось в болезненной деформации скелета и к концу 1965 года привело к смерти около 100 человек [50]. «Итаи-итаи» было вызвано накоплением кадмия в зернах риса, выращивавшегося на полях, орошаемых сточными водами с цинкового рудника, расположенного в 50 км выше по течению реки. Кадмий всегда присутствует в естественных залежах цинка, и в последние десятилетия было признано, что он является одним из важнейших почвенных поллютантов. Человек получает кадмий с растительной пищей, водой и другими напитками, сигаретами. Граница между постоянным потреблением и дозой, которая может привести к существенным повреждениям почечных канальцев, в общей популяции узка.

Данные о том, что заболевания человека связаны с загрязнением почвы кадмием, особенно в связи с усиленным применением осадков сточных вод, удобрений и пестицидов, возбудили интерес к изучению накопления металлов в почве и его возможного неблагоприятного воздействия на организм. Однако, несмотря на огромное число исследований (см. обзоры [51–55]), до сих пор трудно предсказать поведение следовых элементов в наземных экосистемах. Например, как и в случае грибов, взаимозависимость концентраций следовых элементов в почве и травянистых растениях, наблюдаемая при выращивании в горшках, редко наблюдаются в полевых условиях. Хотя элементный состав высших растений должен зависеть от концентраций доступных элементов в почве, множественный регрессионный анализ параметров почвы, оказывающих влияние на доступность элементов, часто объясняет лишь небольшой процент изменчивости.

Тесная взаимосвязь между высшими растениями и следовыми элементами почвы, вероятно, «замаскирована» воздействием на наземную биомассу находящихся в воздухе элементов. Однако, поскольку в большинстве исследований не удалось измерить вклад атмосферы, остается неясным, отражает ли большое число известных данных только концентрации элементов, поступивших из почвы, или также воздушное загрязнение. Загрязнение листьев происходит в основном путем выпадений на их поверхность, которые могут частично смываться, хотя имеются данные (особенно по свинцу и кадмию), что даже в сельских районах атмосферные выпадения вносят вклад в содержание элементов во внутренних тканях растений [56]. Было подсчитано, что в сельских районах, в зависимости от размера поступающих из атмосферы частиц, растворимости их металлов, погоды, условий окружающей среды и особенностей поверхности растений, от 10 до 60% и более свинца и кадмия у нескольких видов растений обусловлены атмосферными выпадениями.

Выращивая овощные культуры в ростовых камерах, вентилируемых либо окружающим, либо очищенным воздухом, Р. Харрисон и М. Чиргави [57] обнаружили, что поступление кадмия, хрома, никеля и цинка через листья растений может иметь такое же значение, как поглощение их корнями из почвы. Мокрое выпадение приводило к меньшему загрязнению, чем сухое, а концентрации металлов, поступивших через листья из атмосферы в плоды и запасающие корни, оказались низкими. Сходные результаты были получены при оценке содержания поступивших из атмосферы металлов в культурных растениях, выращивавшихся в течение трех лет в обычных полевых условиях на трех площадках с различными концентрациями металлов в атмосфере [58]. Таким образом, поскольку листья эффективно перехватывают микроэлементы из воздуха, следует вычитать вклад атмосферы из общих значений концентраций элементов при оценке количества элементов, поступивших в растения из почвы.

К сожалению, как обсуждалось в главе 3, оценка сухого и мокрого выпадений следовых элементов чрезвычайно сложна. Однако, поскольку имеющиеся данные показывают, что перемещение воздушных следовых элементов из листьев незначительно, неоднородное распределение элементов в разных органах сосудистых растений делает возможным определить источник элементов, поступающих в растение. То есть сравнительная оценка распределения элементов между корнями, стеблями, листьями и семенами травянистых растений, собранных на фоновых и загрязненных территориях, может помочь выделить части растений, более подверженные воздушному загрязнению (т.е. наименее пригодные для биомониторинга загрязнения почвы).

В целом, исследования распределения следовых элементов в травянистом покрове показывают, что на фоновых или слабо загрязненных территориях большинство следовых элементов накапливается в корнях [59]. К сожалению, корни плохо подходят для биомониторинга. Корневые волоски и тонкие корни тесно связаны с частицами почвы, и поэтому при сборе и очистке материала происходят их потери. Они могут существенно повлиять на результаты анализа, поскольку часто степень накопления элементов неодинакова в разных частях корней [60]. Семена, заключенные в плодах и, следовательно, относительно мало подверженные атмосферным выпадениям, могут также быть использованы для анализа. Однако семена, как правило, практически не накапливают элементы, представляющие опасность для окружающей среды, такие как кадмий, свинец и ртуть. По сходным соображениям цветущие и плодоносящие части растений не следует использовать для биомониторинга.

Таким образом, из наземных частей растений для анализа следовых элементов в настоящий момент используются в основном листья (желательно с гладкой поверхностью и непосредственно перед началом старения). Самые старые листья обычно имеют самые высокие концентрации элементов, поэтому надо собирать случайным образом самые нижние листья, а у розеточных растений – внешние. В случае мелких растений необходимо собирать несколько целых экземпляров, находящихся на одинаковой стадии развития. Различия в скорости транспирации приводят к тому, что листья во внешней части кроны деревьев накапливают больше элементов, чем листья во внутренней ее части, поэтому следует собирать листья деревьев с одинаковой части кроны. Вероятно, долгоживущие органы растений, такие как иглы хвойных, следует сортировать на возрастные классы.

Очевидно, что в протоколе следует описывать растение, почву и условия среды, а подготовка образца для анализа должна включать промывку или иную очистку, особенно если растения были собраны после периода засухи. Как отмечалось в главе 5, невозможно порекомендовать общую и во всех случаях эффективную методику очистки. На эффективность промывки влияет несколько факторов (например, тип и структура листа, химическая форма поллютантов и размер частиц), и даже при использовании стандартизированной методики может быть трудно повторно получить одинаковый результат. Предпочтительна промывка водой, поскольку она не вымывает элементы из внутренних тканей растений. Подобно дождю, при такой промывке удаляется поверхностное загрязнение, обусловленное слабо зафиксированными частицами, но следует иметь в виду, что такая промывка не полностью удаляет следовые элементы, поступающие в растения из атмосферы. В зависимости от природы воздушных поллютантов и кислотности атмосферных выпадений часть элементов может перейти в формы, поступающие во внутренние ткани. Более того, как и поллютанты, выпадающие непосредственно на почву, частицы, осевшие на листьях, могут растворяться и переходить в доступных формах в почву, где они поглощаются корнями растений.

Накопление дикорастущими растениями металлов, поступающих из почвы

Сосудистые растения, особенно травянистые цветковые, на протяжении долгого времени использовались в качестве индикаторов

особенностей минерализации. Например, в центральной Европе такие виды, как *Minuartia verna*, *Silene vulgaris* или представители рода *Armeria*, являются хорошо известными индикаторами геохимических аномалий, содержащих цинк, свинец и медь. В недавнее время разработка чувствительных и надежных приборов для дистанционного зондирования и мультиэлементного анализа растительности активизировала геоботанические и биогеохимические исследования, особенно в малоизученных районах Северного полушария.

Биогеохимические исследования начались в азиатской части России, и на их основе А. Ковалевский [61] сформулировал концепцию безбарьерных видов растений и растительных тканей (т.е. накапливающих рассматриваемые элементы пропорционально концентрации их мобильных форм в почве корневой зоны). Сибирские безбарьерные биообразцы А. Ковалевского можно также использовать в бореальной зоне Фенноскандии и Северной Америки, и их анализ часто дает более детальную информацию о минеральных отложениях, чем анализ почвенных образцов. Исходя из того, что ртуть может служить индикатором различных рудных и нерудных залежей, А. Ковалевский разработал ртутно-биогеохимический метод обнаружения минеральных отложений, нефти и газа, включая те, что расположены на большой глубине и перекрыты слоями прочих пород толщиной до 200–2000 м. Из исследованных 255 типов растительных тканей кора со стволов трех видов берез, хвоя и пробковый слой со стволов двух видов лиственницы, один вид мха и один вид лишайника содержали концентрации ртути, превышающие в 300 и более раз фоновые концентрации [61].

Геологические службы США и Канады внесли существенный вклад в развитие биогеохимических исследований с использованием растений Северной Америки. Например, анализ озоленных веток *Picea mariana* и растений с глубокой корневой системой (*Betula papyrifera*, *Prosopis juliflora*) позволил обнаружить залежи урана, хотя они были расположены под мощным слоем пород. В недавнее время биогеохимические исследования в основном касались благородных металлов (группа платины, золото и серебро), и полынь трехзубчатая (*Artemisia tridentata*) – распространенный на западе США пустынный вид – оказалась весьма полезной для обнаружения золотосодержащих жил [62].

Биогеохимические поиски проводятся в основном с помощью долгоживущих растений с глубокой корневой системой, которые могут поглощать и удерживать элементы в течение многих лет. Травянистые растения с небольшими корнями, напротив, более пригодны для биомониторинга металлов в местах захоронения отходов, на заброшенных рудниках или в районах геохимических аномалий, располо-

женных неглубоко от поверхности. Недавно в качестве биомониторов были использованы широко распространенные виды сорняков, такие как *Lolium perenne*, *Poa* spp., *Taraxacum officinale* и *Plantago lanceolata*. В таблице 7.1 приведено содержание элементов в образцах этих видов, собранных на загрязненных и фоновых территориях. Ракитники также использовались в биомониторинге. При изучении выбросов ртути двумя действующими островными вулканами (Вулкано и Стромболи) на юге Италии было проанализировано содержание нескольких элементов в хвое сосны *Pinus alepensis*, а также в ветках двух обычных видов раkitника: *Genista ephedroides* и *Spartium junceum* [66]. Сосновая хвоя, а особенно веточки раkitника, собранные в южной части Вулкано, имели значительно более высокие концентрации нескольких элементов, таких как медь, хром, кадмий и цинк. Аномальные концентрации металлов также были отмечены в почвах того же района, образовавшихся на застывших потоках трахиандезитово-трахибазальтовой лавы Вулкано. Концентрации меди были особенно высокими (до 570 мкг/г сухого веса), а зависимость между содержанием металлов в почвах вулкана и в растениях, согласно результатам предшествующих исследований [67], была линейной в пределах «нормального» диапазона значений, но становилась криволинейной в диапазоне высоких концентраций (рис. 7.5). Зависимости между концентрациями в растениях и в почве для веточек раkitника и сосновой хвои были сходны с ранее установленными для стеблей картофеля и зерен пшеницы, соответственно [51].

С экологической точки зрения способность растений накапливать металлы в корнях, листьях и других органах-мишенях является вредной чертой, поскольку может вызывать перенос токсических металлов по пищевым цепям. С другой стороны, более полное знание особенностей накопления металлов в разных видах растений чрезвычайно важно не только для мониторинга загрязнения почв, но также для выявления возможности использовать растения для их восстановления почв (фиторекультивации).

В местах загрязнения металлами меры, направленные на снижение риска, включают изоляцию сильно загрязненных участков или использование очень дорогостоящих процедур, такие как удаление и погребение загрязненных материалов. В недавнее время была осознана ценность растений для рекультивации среды, и стала развиваться технология «фитоэкстракции». Она основана на последовательной посадке культур растений-аккумуляторов, образующих высокую биомассу, и направлена на снижение до приемлемого уровня концентраций металлов в почвах. Собранные побеги и корни, имеющие высокую концентрацию металлов, можно озолить или

Таблица 7.1.

Индикаторные концентрации некоторых элементов в промытых листьях сорных растений в незагрязненных районах Европы [51, 59, 63–65]

Элемент	<i>Lolium perenne</i>	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Plantago lanceolata</i>
As	0,06	0,16	—
B	6,2	—	—
Ba	16	52	36
Ca	0,62	1,40	1,70
Cd	0,16	0,23	0,34
Co	0,20	0,16	0,34
Cr	1,9	0,3	1,8
Cu	10	14	18
Fe	140	260	320
Hg	0,03	0,16	0,11
K	2,8	3,3	2,2
Mg	0,15	—	0,20
Mn	90	56	89
Na	850	820	915
Ni	2,9	2,5	2,7
Pb	2,4	1,8	2,0
Rb	40	85	—
V	1,5	—	—
Zn	38	44	58

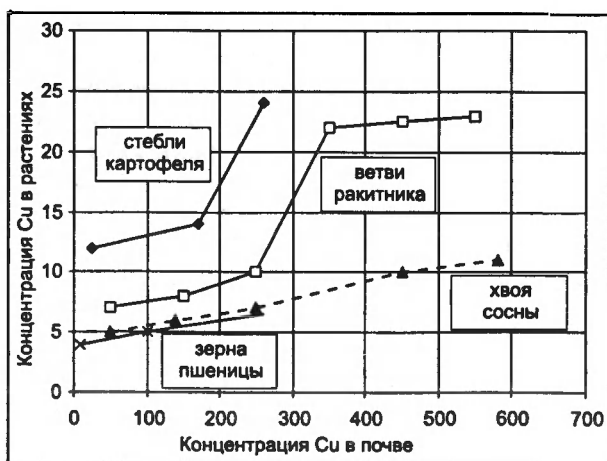


Рис. 7.5. Взаимосвязь между концентрациями меди (мкг/г сухого веса) в почве и некоторых видах растений на островном вулкане на юге Италии, по данным [66, 67]

компостировать и изолировать как опасные отходы или повторно использовать как руды металлов. В связи с этим хорошо известно, что свинец в почве прочно связан и обычно не перемещается из корней в побеги большинства сосудистых растений. Однако недавние исследования по фитоэкстракции показали, что виды растений семейства *Cruciferae*, особенно сорта *Brassica juncea*, растущие на загрязненных почвах, способны концентрировать в больших количествах свинец, кадмий, никель, цинк и хром в корнях и побегах [68]. Более того, как и прочие дикорастущие и культурные растения, эти сорта не могут различать селенат- и сульфат-ионы, находящиеся в почвенных растворах [69]. Таким образом, селенат-ионы легко поглощаются растением с помощью тех же механизмов, что и сульфат-ионы, и есть данные, что на почвах с высоким содержанием растворенного селената *B. juncea* может накапливать селен [70]. Новые перспективы использования *Cruciferae* для фиторекультивации почв, загрязненных следовыми элементами, будут обсуждаться в главе 12.

Перенос металлов из почв в культурные растения

Большинство пахотных почв обогащается металлами из атмосферных выпадений, при обработке пестицидами, все возрастающем сельскохозяйственном использовании удобрений, осадков сточных вод и орошении сточными водами. Поэтому доступность следовых элементов для культурных растений стала предметом многочисленных исследований.

Характерные концентрации следовых элементов в зерновых и бобовых культурах из относительно незагрязненных районов Европы обобщены в табл. 7.2. Несмотря на то, что их сравнение затруднено различиями методов сбора и анализа образцов, а также тем, что растительные образцы могли быть загрязнены частицами почвы, бобовые в целом проявляют более высокую устойчивость и удерживают более высокие концентрации следовых элементов, чем однодольные растения. Более того, имеются данные, что концентрации цинка, кадмия, никеля и меди в верхних частях клевера ползучего имеют более тесную корреляцию с их концентрациями в почве по сравнению с листьями злаков [71]. Кроме того, М. Ковач с соавторами [72] показали, что травянистые двудольные накапливают в надземной биомассе больше элементов, чем травянистые однодольные.

Зерна злаков, произрастающих в естественных условиях, содержат относительно низкие и постоянные концентрации следовых элементов (табл. 7.2). Однако мощные корневые системы злаковых спо-

Таблица 7.2.
Характерные концентрации (мкг/г сухого веса) следовых элементов в разных частях зерновых и бобовых растений, культивируемых на относительно незагрязненных почвах в Европе [51, 71–73]

Элемент	Венгрия						Польша				Италия	
	Пшеница		Ячмень		Овес	Овес	Пшеница	Ячмень	Овес	Клевер	Клепечник	Италия
	стебли	листья	корни	стебли								
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
B	<2,0	4,9	<2,0	2,8	9,0	—	—	—	—	—	—	30,0
Ba	54	46	44	17	53	—	—	—	—	—	—	120
Cd	0,80	<0,80	<0,20	<0,20	0,20	—	—	—	—	—	—	0,03
Co	3,70	<3,70	0,61	<0,30	0,34	—	—	—	—	—	—	0,15
Cr	6,00	<6,00	4,00	<4,00	<4,00	—	—	—	—	—	—	0,72
Cu	6,5	3,1	6,6	2,4	3,9	—	—	—	—	—	—	11,0
Fe	6980	341	4005	80	594	—	—	—	—	—	—	112
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12
Mn	274	57	185	12	78	—	—	—	—	—	—	81
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	8,60	<1,00	6,50	0,81	1,50	—	—	—	—	—	—	—
Pb	6,40	<6,00	<3,00	<3,00	3,10	—	—	—	—	—	—	1,90
Sr	12,0	4,2	10,0	9,4	32,0	—	—	—	—	—	—	1,00
V	12,0	<0,5	3,6	<1,0	1,3	—	—	—	—	—	—	—
Zn	384	17	29	17	22	—	—	—	—	—	—	31
			14	14	25	25	28	30	32	32	32	31

собны накапливать высокие концентрации железа, цинка, никеля и других металлов. Таким образом, согласно данным М. Ковач с соавторами [72], корни культурных злаков, а также вносимые удобрения могут создавать более высокие концентрации металлов в верхних горизонтах пахотных почв по сравнению с соседними лесными почвами.

Совместно проведенное Департаментом сельского хозяйства, Управлением по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметических средств и Агенством по охране окружающей среды США исследование урожая культурных растений в районах, удаленных от источников загрязнения, показало, что плоды имели самые низкие концентрации кадмия (в среднем 0,005 г/г сухого веса). Семена (бобы, сладкая кукуруза и зерна злаков) содержали 0,03 г/г кадмия, корнеплоды и клубни (морковь, картофель и т.д.) – 0,21 г/г, сочные плоды (помидоры, огурцы и т.д.) – 0,24 г/г [75]. Листовые овощи, такие как салат и шпинат, обычно имели самые высокие концентрации следовых элементов. В связи с их способностью накапливать кадмий, цинк и другие элементы, следует с осторожностью применять суперфосфатные удобрения и осадки сточных вод на землях, где эти культуры выращиваются в настоящее время или планируются в будущем. Дополнительные данные о концентрациях следовых элементов в некоторых продуктах питания растительного происхождения на относительно незагрязненных территориях представлены в табл. 7.3. Они показывают более высокие концентрации элементов в надземных частях растений, чем в корнях и луковицах.

Результаты крупномасштабного проекта Продовольственной и сельскохозяйственной организации (FAO) по изучению накопления следовых элементов в листьях пшеницы (*Triticum vulgare*) показали, что возможность использования этого вида в качестве биомонитора металлов в почве ограничена. Различия в условиях произрастания в агроэкосистемах 12-ти европейских стран и в данных, полученных разными лабораториями, затрудняют проведение надежной оценки статистически достоверных связей между концентрациями металлов в листьях пшеницы и основными физико-химическими свойствами почв. Однако, согласно данным А. Кабата-Пендиас с соавторами [71], этот проект действительно выявил зависимости для кадмия, цинка и меди. Используя листья овса, собранные на стадии молочной спелости зерен только в одной стране и проанализированные в единственной лаборатории, вышеуказанные авторы получили менее изменчивые данные, которые позволили установить более достоверные корреляции между параметрами почвы и химическим составом листьев овса. Концентрации кадмия, цинка, никеля и свинца в растениях овса коррелировали с содержаниями металлов в почве, тогда как

Таблица 7.3.
Типичные концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса)
в продуктах питания растительного происхождения, выращенных
на относительно незагрязненных почвах [51, 73–75]

Культура	Часть растения	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
салат	листья	80	0,2	2	5	0,25	0,10	0,20	8	130	0,05	30	1,2	0,4	50
лук	луковицы	65	0,2	12	8	0,06	0,09	0,06	7	45	0,01	15	0,9	0,3	20
морковь	корни	20	0,1	9	9	0,08	0,08	0,10	6	50	0,02	19	0,8	0,5	30
спаржа	надземная часть	50	0,3	7	7	0,20	0,07	0,12	10	100	0,05	19	2,0	0,4	35

концентрации кадмия – с рН, а магния и цинка – со значениями емкости катионного обмена. Влияние рН почвы на поглощение кадмия культурными растениями обсуждалось довольно широко [50–54], а известкование почв признано одним из самых эффективных средств снижения поглощения этого металла растениями. Высокая корреляция между общим содержанием свинца в почве и листьях овса объяснялось главным образом влиянием атмосферных источников металлов, как и во многих прочих исследованиях следовых элементов в зерновых культурах.

Недавнее исследование загрязнения металлами дикой спаржи (*Asparagus officinalis*), растущей на участке захоронения отходов и в течение длительного времени получавшей смесь металлов, показало более высокие концентрации в ней некоторых элементов по сравнению со спаржей, растущей на относительно незагрязненных территориях. Однако концентрации меди, свинца, никеля и железа в образцах из мест захоронения отходов были ниже, чем в образцах того же вида, собранных на используемых или заброшенных сельскохозяйственных полях [74]. Эти различия были, вероятно, связаны с распылением фосфатных удобрений, которые содержат металлы в более доступной для растений форме, чем отходы. Данные результаты показывают, что при биомониторинге надо тщательно выбирать фоновые площадки. Было также обнаружено, что спаржа, культивируемая на разных типах почв и при разном режиме полива, имела элементный состав, сходный со старыми полевыми растениями, обитающими на полях, заброшенных 50 лет назад. Поэтому авторы пришли к следующему заключению: несмотря на то, что повторное ежегодное применение удобрений и/или осадков сточных вод может приводить к постепенному увеличению общих концентраций следовых элементов в сельскохозяйственных почвах, повышение концентрации элементов в культурных растениях из года в год не является

закономерным. Повторное применение удобрений может изменить преобладающие почвенные условия и доступность следовых элементов для растений. Факторы, контролирующие доступность элементов для растений, могут меняться, поэтому содержание элементов в растениях не всегда находится в соответствии с их общим количеством, вносимым в почву [75].

Часто степень поглощения элементов растениями на загрязненных почвах, даже по сравнению с контрольными, имеет существенно большие различия между отдельными металлами (например, цинк >> кадмий и свинец >> марганец), чем между разными видами растений. Следовательно, химические свойства металла более важны для его биоаккумуляции, чем видоспецифичная способность растений поглощать отдельные металлы [71].

Для изучения поглощения металлов растениями использовались значения суммарного ионного импульса [65]. Ионный импульс – параметр, выводимый из состояния равновесия между двумя фазами (почва–растение), разделенными мембраной, и определяется как концентрация металла в ммоль/г сухого веса, возведенная в степень, равную обратной величине его степени окисления. Вычисляя ионный импульс для металлов (ранжированных по их относительным концентрациям и предпочтительному расположению в корнях, листьях или стеблях) в дикорастущих растениях, А. Барона и Ф. Ромеро [76] обнаружили, что любая почвенная фракция (полученная с применением пятиступенчатой процедуры химического фракционирования) пригодна для изучения системы почва–растение, что, следовательно, предполагает общее равновесие между фракциями.

Таким образом, несмотря на то, что количество и химическая форма металлов в почве являются очень важными факторами их поглощения растениями, не существует единого мнения по поводу наиболее надежной методики определения форм металлов, а также о том, при какой концентрации каждый металл будет считаться токсичным для растений. Ситуация усложняется несоответствиями результатов, полученных при исследовании поглощения элементов растениями в естественных полевых условиях и в теплицах или горшках. Последние вообще не могут служить моделью полевых условий в связи с тем, что корни находятся в ограниченном пространстве, содержание растворимых солей в небольшом объеме почвы выше, чем в полевых условиях, режим полива отличается от естественного, а также растения, выращиваемые в контейнерах, имеют тенденцию поглощать больше элементов, чем те, что растут в такой же почве в естественных условиях.

Заключение

Общего характера поглощения следовых элементов из почвы грибами и сосудистыми растениями не было обнаружено, несмотря на использование многочисленных методик определения форм элементов для оценки распределения и биологической доступности следовых элементов в разных фракциях почвы. Применение традиционных или многомерных статистических методов к параметрам почвы, растений и грибов, произрастающих в полевых условиях, как правило, показывает низкие значения коэффициентов корреляции и/или низкую их дисперсию. Поскольку подобные подходы к оценке системы почва–растение имеют низкую достоверность прогноза, наилучшим кажется использование высших грибов и сосудистых растений в качестве аккумулятивных биомониторов элементов в экосистемах, имеющих почвы с одинаковыми свойствами (геохимические особенности, рН, емкость катионного обмена, органическое вещество и т.д.). Однако результаты крупномасштабного мониторинга радиоактивных поллютантов почвы с использованием высших грибов со времени аварии на Чернобыльской АЭС показали, что эти организмы могут быть полезными для обнаружения районов, находящихся под воздействием радионуклидов, а также загрязнения почвы металлами. С этой целью, а также для вклада в развитие стандартных методик биомониторинга с использованием грибов, в этой главе были кратко рассмотрены основные экологические факторы, которые следует учитывать, предложены критерии подбора видов и описаны в общих чертах пути разработки протоколов сбора образцов.

Из сосудистых растений несколько травянистых и древесных видов на протяжении долгого времени использовались в качестве аккумулятивных индикаторов металлов. Хотя их ответные реакции на элементы в почвах довольно сложны и находятся под влиянием нескольких факторов, имеются данные о том, что самым важным из факторов является количество доступных элементов в каждой почвенной фракции. Тщательный выбор подходящих видов (а также органов и тканей) является решающим для крупномасштабного биомониторинга с использованием сосудистых растений и грибов. Требуется также проводить исследования распределения в поверхностных и глубоких слоях почвы тех элементов, которые имеют наибольшую подвижность в системе мицелий – почва или корни–почва (например, кадмий, цинк, медь, ртуть и никель). Высшие растения также можно использовать в качестве биомониторов элемен-

тов, поступающих из атмосферы, что будет подробно рассмотрено в главе 10.

В настоящей главе обсуждалась возможность, использование грибов и высших растений для биомониторинга следовых элементов в почвах. Однако имеют также важное значение последствия поглощения токсичных элементов грибами и культурными растениями, например, возможный перенос этих металлов по наземным пищевым цепям и их вред для здоровья человека, что будет подробнее рассмотрено в главе 11. Еще один аспект, о котором здесь говорилось и который будет подробно обсуждаться в последней главе, – это использование грибов и некоторых видов сосудистых растений в альтернативных методах рекультивации почв, загрязненных металлами.

Литература

1. Babich H, Stotzy G. Heavy metal to toxicity to microbe-mediated ecologic processes: a review and potential application to regulatory policies. *Environ Res* 1985; 36:111-137.
2. Hughes MN, Poole RK. *Metals and Micro-Organisms*. London: Chapman & Hall, 1989.
3. Siegel SM, Galun M, Siegel BZ. Filamentous fungi as metal biosorbents: a review. *Water Air Soil Pollut* 1990; 53:335-344.
4. Brown MT, Hall IR. Metal tolerance in fungi. In: Shaw J, ed. *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. Boca Raton: CRC Press, 1990:95-104.
5. Gadd GM. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytol* 1990; 124:25-60.
6. Somers E. The fungitoxicity of metal ions. *Ann Appl Biol* 1961; 49:246-253
7. Gadd GL. The responses of fungi towards heavy metals. In: Herbert RA, Codd GA, eds. *Microbes in Extreme Environments*. London: Academic Press, 1986:83-110.
8. Mehra RK, Winge DR. Metal ion resistance in fungi: molecular mechanisms and their related expression. *J Cell Biochem* 1991; 45:30-40.
9. Blunden SJ, Chapman A. Organotin compounds in the environment. In: Craig PJ, ed. *Organometallic Compounds in the Environment*. Harlow: Longman, 1986:111-159.
10. Tezuka T, Takasaki Y. Biodegradation of phenylmercuric acetate by organomercury resistant *Penicillium* sp, MR-2. *Agric Biol Chem* 1988; 52:3183-3185.
11. Macaskie LE, Dean ACR. Trimethyl lead degradation by free and immobilized cells of an *Arthrobacter* sp. and by the wood decay fungus *Phaeolus schweinitzii*. *Appl Microbiol Biotechnol* 1990; 33:81-87.
12. Gadd GM. Microbial control of heavy metal pollution. In: Fry JC, Gadd GM, Herbert RA et al., eds. *Microbial Control of Environment Pollution*. Cambridge: University Press, 1992:59-83.

13. Brierley JA, Goyak GM, Brierley CL. Considerations for commercial use of natural products for metal recovery. In: Eccles H, Hunt S, eds. Immobilisation of Ions by Bio-Sorption. Chichester: Ellis Horwood, 1986:105-117.

14. Tsezos M. Engineering aspects of metal binding by biomass. In: Ehrlich HL, Brierley CL, eds. Microbial Mineral Recovery. New York: McGraw-Hill, 1990:325-339.

15. Franz A, Burgstaller W, Schinner F. Leaching with *Penicillium simplicissimum*: influence of metals and buffers on proton extrusion and citric acid production. Appl Environ Microbiol 1991; 57:769-774.

16. Nakajima A, Sakaguchi T. Accumulation of uranium by basidiomycetes. Appl Microbiol Biotechnol 1993; 38:574-578.

17. Volesky B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass type. FEMS Microbiol Res 1994; 14:291-302.

18. Oolbekink GT, Kuyper TW. Radioactive caesium from Chernobyl in fungi. The Mycologist 1989; 3:3-6.

19. Smith ML, Taylor HW, Sharma HD. Comparison of the post-Chernobyl ¹³⁷Cs contamination of mushrooms from eastern Europe, Sweden and North America. Appl Environ Microbiol 1993; 59:134-139.

20. Hove K, Pedersen III, Garmo TH et al. Fungi: a major source of radiocaesium contamination of grazing ruminants in Norway. Hlth Phys 1990; 59:189-192.

21. Skuterud L, Travnikova IG, Balonov MI et al. Contribution of fungi to radiocaesium intake by rural populations in Russia. Sci Total Environ 1997; 193:237-242.

22. Dighton J, Clint G, Poskitt J. Uptake and accumulation of ¹³⁷Cs by upland grassland soil fungi: a potential pool of Cs immobilization. Mycol Res 1991; 95:1052-1056.

23. Li XL, Marschner H, Georg E. Acquisition of phosphorus and copper by VA-mycorrhizal hyphae and root- to- shoot transport in white clover. Plant Soil 1991; 136:49-57.

24. Galli U, Schüepp H, Brunold C. Heavy metal binding by mycorrhizal fungi. Physiol Plant 1994; 92:364-368.

25. Grime JP, Mackey JM, Hillier SM et al. Floristic diversity in a model system using experimental microcosms. Nature 1987; 328:420-422.

26. Rühling A, Bääth E, Nordgren A et al. Fungi in metal contaminated soil near the Gusum Brass Mill, Sweden. Ambio 1984; 13:34-36.

27. Lepsova A, Kral B. Lead and cadmium in fruiting bodies of macrofungi in the vicinity of a lead smelter. Sci Total Environ 1988; 76:129-138.

28. Brown MT, Wilkins DA. Zinc tolerance of mycorrhizal *Betula*. New Phyt 1985; 99:101-106.

29. Jones MD, Hutchison TC. The effect of mycorrhizal infection on the response of *Betula papyrifera* to nickel and copper. New Phyt 1986; 102:429-442.

30. Colpaert JV, Van Assche JA. Heavy metal tolerance in some ectomycorrhizal fungi. Funct Ecol 1987; 1:415-421.

31. Heggo A, Angle JS. Effects of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on heavy metal uptake by soybeans. Soil Biol Biochem 1990; 22:865-869.

32. Weissenhorn I, Leyval C, Berthelin J. Cd-tolerant arbuscular mycorrhizal fungi from heavy-metal polluted soil. *Plant Soil* 1993; 157:247-256.
33. Ter Meulen EV. Sur la repartition du molybdene dans la nature. *Rev Trav Chim Pays-Bas* 1931; 50:491-504.
34. Byrne AR, Ravnik V, Kosta L. Trace element concentrations in higher fungi. *Sci Total Environ* 1976; 6:65-78.
35. Gast CH, Jansen E, Bierling J et al. Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics. *Chemosphere* 1988; 17:789-799.
36. Lepp NW, Harrison SCS, Morrell BG. A role for *Amanita muscaria* L. in the circulation of cadmium and vanadium in a non-polluted woodland. *Environ Geochem Health* 1987; 9:61-64.
37. Stijve T, Besson R. Mercury, cadmium, lead, and selenium content of mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. *Chemosphere* 1976; 2:151-158.
38. Tyler G. Metals in sporophores of Basidiomycetes. *Trans Brit Mycol Soc* 1980; 74:41-49.
39. Bargagli R, Baldi F. Mercury and methyl mercury in higher fungi and their relation with the substrata in a cinnabar mining area. *Chemosphere* 1984; 13:1059-1071.
40. Kalac P, Burda J, Staskova I. Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *Sci Total Environ* 1991; 105:109:119.
41. Wondratschek I, Ruder U. Monitoring of heavy metals in soils by higher fungi. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:345-363.
42. Mejstrik V, Lepsova A. Applicability of fungi to the monitoring of environmental pollution by heavy metals. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:365-378.
43. Kuusi T, Laaksovirta K, Liukkonen-Lilja et al. Lead, cadmium, and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. *Z Lebensm Unters Forsch* 1981; 173:261-267.
44. McCreight JD, Schroeder DB. Cadmium, lead and nickel content of *Lycoperdon perlatum* Pers. in roadside environments. *Environ Pollut* 1977; 13:265-268.
45. Seeger R. Toxische schwermetalle in pilzen. *Dtsch Apoth Ztg* 1982; 122:1835-1844.
46. Andolina J, Guillitte O. Radiocaesium availability and retention sites in forest humus. In: Desmet G, Nassimbeni P, Belli M, eds. *Transfer of Radionuclides in Natural and Semi-Natural Environments*. London: Elsevier, 1990:135-142.
47. Haselwandter K, Berrek M, Brunner P. Fungi as bioindicators of radio-caesium contamination: pre- and post-Chernobyl activities. *Trans Brit Mycol Soc* 1988; 90:171-174.
48. Nimis PL, Gasparo D, Giovani C et al. Radiocontamination maps of macrofungi in north-eastern Italy (Friuli-Venezia Giulia) following the Chernobyl accident. *Gortania* 1990; 11:119-126.
49. Harley JL, Smith SE. *Mycorrhizal Symbiosis*. London: Academic Press, 1983.

50. Friberg L, Piscator M, Nordberg GF et al. Cadmium in the Environment. Cleveland: CRC Press, 1974.
51. Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton: CRC Press, 1984.
52. Adriano DC. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York: Springer-Verlag, 1986.
53. Alloway BJ, ed. Heavy Metals in Soils. Glasgow: Blackie, 1990.
54. Page AL, Logan TJ, Ryan JA, eds. Land Application of Sewage Sludge: Food Chain Implications. Chelsea: Lewis, 1987.
55. Chaney RL, Ryan JA. Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-composts: research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. In: Hoitink HAJ, Keener HM, eds. Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects. Worthington: Renaissance, 1993:451-506.
56. Harrison RM, Johnston WR. Experimental investigation of the relative contribution of atmosphere and soils to the lead content of crops. In: Coughtrey PJ, Martin MH, Unsworth MH, eds. Pollutant Transport and Fate in Ecosystems. Oxford: Blackwell Sci Publ., 1987; 287-289.
57. Harrison RM, Chirgawi MB. The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. I. Use of a filtered air growth cabinet. *Sci Total Environ* 1989; 83:13-34.
58. Harrison RM, Chirgawi MB. The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. III. Experiments with field-grown plants. *Sci Total Environ* 1989; 83:46-59.
59. Djingova R, Kuleff I. On the sampling of vascular plants for monitoring of heavy metal pollution. In: Markert B, ed. Environmental Sampling for Trace Analysis. Weinheim: VCH, 1994:395-414.
60. Ernst WHO. Sampling of plants for environmental trace analysis in terrestrial, semiterrestrial and aquatic environments. In: Markert B, ed. Environmental Sampling for Trace Analysis. Weinheim: VCH, 1994:381-394.
61. Kovalevskii AL. Mercury-biogeochemical exploration for mineral deposits. *Biogeochemistry* 1986; 2:211-220.
62. Brook RR. Geobotanical and biogeochemical methods for detecting mineralization and pollution from heavy metals in Oceania, Asia, and the Americas. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:127-152.
63. Kovács M, Turcsanyi G, Penksza K et al. Heavy metal accumulation by ruderal and cultivated plants in a heavily polluted district of Budapest. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim, 1993:495-505.
64. Markert B. Instrumental Element and Multi-Element Analysis of Plant Samples. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
65. Barona A, Romero F. Study of metal accumulation in wild plants using principal component analysis and ionic impulsions. *Toxicol Environ Chem* 1996; 54:75-86.

66. Bargagli R, Barghigiani C, Siegel BZ et al. Trace metal anomalies in surface soil and vegetation on two active island volcanoes: Stromboli and Vulcano (Italy). *Sci Total Environ* 1991; 102:209-222.

67. Lorenagan JF, Robson AD, Graham RH, eds. *Copper in Soil and Plants*. New York: Academic Press, 1981.

68. Kumar PBA, Dushenkov V, Motto H et al. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environ Sci Technol* 1995; 29:1232-1238.

69. Ferrari G, Renosto F. Regulation of sulfate uptake by excised barley roots in the presence of selenate. *Plant Physiol* 1972; 49:114-116.

70. Bacuelos GS, Cardon G, Mackey B et al. Boron and selenium removal in boron laden soils by four sprinkler irrigated plant species. *J Environ Qual* 1993; 22:786-792.

71. Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Dudka S. Trace metals in legumes and monocotyledons and their suitability for the assessment of soil contamination. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:485-494.

72. Kovács M, Penksza K, Turcsanyi G et al. Comparative investigation of the distribution of chemical elements in a *Aceri tatarico-Quercetum* plant community and in stands of cultivated plants. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:435-442.

73. Bargagli R, Cateni D, Nelli L et al. Environmental impact of trace element emissions from geothermal power plants. *Arch Environ Contam Toxicol* 1997; 33:172-181.

74. Brandt CA, Rickard WH. Detection of metal contamination in wild asparagus near a waste disposal site. *Environ Monit Assess* 1996; 43:201-216.

75. Page AL, Chang AC, El-Amany M. Cadmium levels in soils and crops in the United States. In: Hutchinson TC, Meema KM, eds. *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Chichester: John Wiley & Sons, 1987:119-146.

76. Barona A, Romero F. Relationships among metals in the solid phase of soils and in wild plants. *Water Air Soil Pollut* 1997; 95:59-74.

ЛИШАЙНИКИ КАК БИОМОНИТОРЫ СОДЕРЖАНИЯ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АТМОСФЕРЕ

Введение

Распространение и обилие лишайников издавна используются для индикации загрязнения атмосферы. Первые заметки об обеднении лишайнофлоры в загрязненной среде городов относятся к середине XIX века [1, 2]. После Второй мировой войны улучшение знаний о видоспецифичной чувствительности лишайников к микофитотоксичным загрязнителям атмосферы позволило трансформировать ранние наблюдения о том, что видовое разнообразие лишайников является хорошим индикатором загрязнения воздуха, в индексы чистоты атмосферы (Indexes of Atmospheric Purity – IAP) [3, 4]. На некоторые индексы явно влияли довольно субъективные количественные «оценки чувствительности» каждого вида, а также разные взгляды на относительный вклад атмосферных загрязнителей (например, SO_2 , NO_x , O_3 , HF) и факторов среды (например, сухость городского воздуха или pH субстрата) в процесс деградациии лишайников. Однако в последние годы, после тестирования разных формул IAP при наличии точных данных о загрязнении, были разработаны более надежные подходы. Установлено, например, что индекс, основанный на количестве видов лишайников и их встречаемости на площадке-сетке определенного размера, очень надежен [5, 6], и для многих городов мира методом лишайноиндикации были созданы детальные карты качества воздуха (см. рис. 4.4 и 6.6), детальный обзор литературы см. [7–9]. Такие карты могут способствовать раннему выявлению районов с проблемами гигиены воздуха и определению пространственно-временных трендов загрязнения атмосферы. Эпифитные лишайники можно использовать двумя взаимодополняющими способами – как биоиндикаторы и как аккумулятивные биомониторы стойких атмосферных поллютантов. Вместе с данными сетей инструментального мониторинга они являются ценным средством современного комплексного контроля загрязнения [10, 11].

Однако, в соответствии с целями нашей книги лишайники в настоящей главе будут рассмотрены только как биомониторы следовых элементов. Следовательно, будет обсуждаться главным образом

способность более устойчивых видов лишайников аккумулировать находящиеся в воздухе элементы, а не их чувствительность к газообразным микофитотоксичным поллютантам.

Лишайники – очень устойчивая симбиотическая ассоциация грибов и зеленых или сине-зеленых водорослей. Они распространены по всему миру, встречаются в широком диапазоне экосистем и могут быть доминантами растительного покрова в экстремальных условиях горных или полярных районов. Лишайники не имеют восковой кутикулы и органов поглощения воды и минеральных веществ, а потому их питание в значительной степени зависит от газообмена и мокрого и сухого выпадений из атмосферы. Вся поверхность таллома (тела) лишайников подвергается воздействию химических загрязнителей, находящихся в воздухе, и высоко толерантные виды лишайников являются медленнорастущими и долгоживущими коллекторами персистентных поллютантов, таких как металлы, радионуклиды, фтор и хлорированные углеводороды. Лихеномониторинг последних не рассматривается в этой главе, но обзоры на эту тему содержатся в нескольких публикациях [12–15]. В этой главе обсуждается поглощение и аккумуляция следовых элементов в талломах листоватых лишайников, выбор видов для биомониторинга, а также методы отбора проб и их анализа. Хотя эти методы до сих пор не стандартизированы, предлагается рациональная схема планирования биомониторинга, созданная на основе последних публикаций, результатов совещаний и унификации методов мониторинга следовых элементов в эпифитных лишайниках.

Использование лишайников как биомониторов находящихся в воздухе следовых элементов достигло стадии, на которой дальнейшее развитие требует лучшего понимания механизмов поглощения металлов в полевых условиях. Поэтому для того, чтобы создать более надежную рабочую базу для использования лишайников в качестве биомониторов, будут обсуждаться поглощение, удержание, локализация, токсичность и устойчивость металлов в талломе. При использовании лишайников как биомониторов следовых элементов линейные связи между концентрациями элементов в талломе и данными инструментальных измерений атмосферных выпадений обнаруживаются нечасто. Это связано главным образом с высокой вариабельностью концентраций следовых элементов в сухих и мокрых выпадениях и малочисленностью надежных (то есть репрезентативных в пространстве и времени) инструментальных данных. Таким образом, хотя концентрации элементов в воздухе и не могут быть вычислены непосредственно из их концентраций в лишайниках, будут рассмотрены методы описания пространственной мозаики осаждения элементов, выделения зон высокого риска и получения информации об основных источниках находящихся в воздухе элементов.

Поглощение и накопление элементов лишайниками

Лишайниковый таллом сложен двумя организмами: фотосинтезирующей водорослью (фотобионт) и окружающим ее грибом (микобионт). Обычно основную массу таллома составляет гриб, который при контакте с подходящим видом водоросли получает от нее углеводы для роста и развития. Водоросль, в свою очередь, окружена слоем гиф гриба и защищена тем самым от интенсивного света, высыхания и нагревания, что обеспечивает ее выживание и заселение экстремальных местообитаний, где она сама по себе не смогла бы существовать. Форма таллома является результатом взаимодействия фотобионта и грибного партнера. Кроме нескольких промежуточных, основными формами роста являются накипные, листоватые и кустистые (рис. 8.1). Лишайники могут расти на высших растениях (эпифиты), горных породах (эпилиты) и почве (эпигейды). Общие сведения о классификации лишайников, их биологии и физиологии содержатся в нескольких книгах [16–20].

Как правило, для мониторинга следовых элементов используют талломы эпифитных листоватых лишайников; в пустынях и тундрах используются талломы эпилитных и эпигейных листоватых (прикрепленных только центральной частью) и кустистых видов. Лишайники обладают необычайной способностью аккумулировать элементы (от щелочных металлов и их изотопов до самых тяжелых переходных металлов и даже трансурановых элементов) [7]. Существуют три основных механизма поглощения: экстрацеллюлярный ионный обмен, интрацеллюлярное (внутриклеточное) накопление и улавливание частиц.

Экстрацеллюлярный ионообмен

Таллом лишайников имеет свойства катионообменника, и поглощение катионов обычно происходит как быстрый пассивный процесс, представляющий собой обратимое присоединение катионов к отрицательно заряженным анионным позициям на клеточной стенке и внешней поверхности плазматической мембраны. Эти места связывания содержат, вероятно, карбоновые или гидрокарбоновые кислоты, но их химическая природа до сих пор неясна. Тем не менее, хорошо известно, что поступление других положительно заряженных ионов может заместить первичный катион на экстрацеллюлярных центрах обмена в зависимости от их сродства к анионным позициям и концентраций поступающих элементов. Различная способность находящихся в растворе ионов конкурировать за доступные центры обмена на клеточной стенке может обуславливать связь между

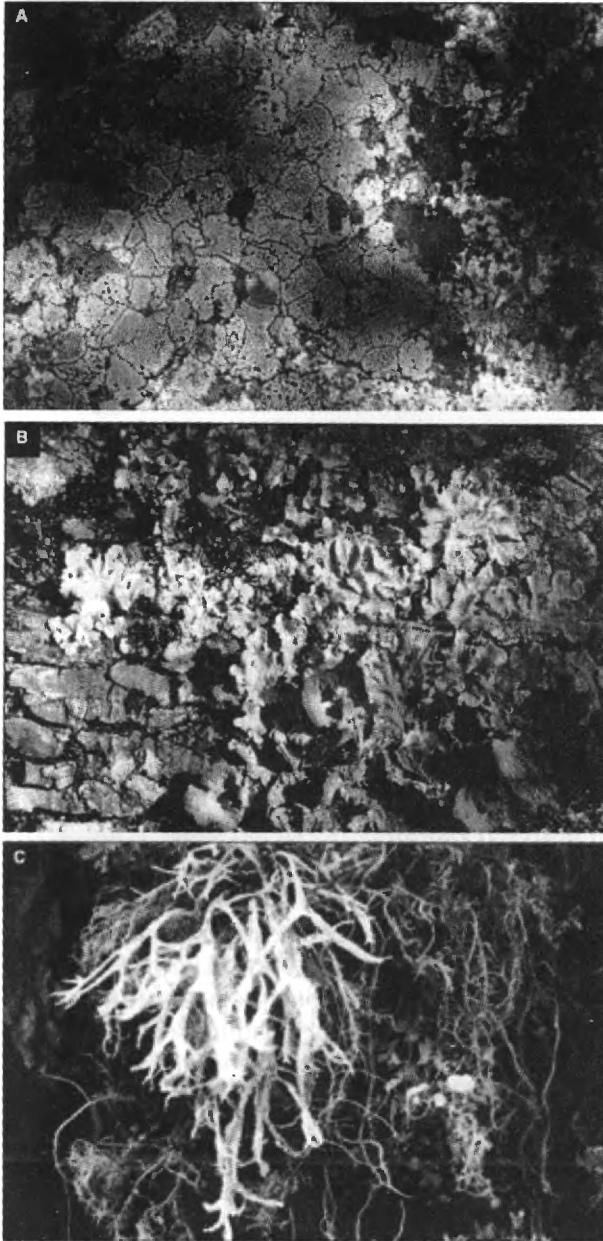


Рис. 8.1. Основные формы роста лишайников:
накিপные А – *Rhizocarpon geographicum*), листоватые В – *Parmelia caperata*, кустистые С – *Evernia prunastri*

элементным составом атмосферных выпадений и составом лишайникового таллома. Дождь после сухого периода, например, может привести к замещению одних катионов другими и изменению элементного состава клеточной стенки.

Процесс замещения зависит от свойств элементов, их концентрации и сродства к доступным центрам обмена, а также свойств уже связанных с этими центрами элементов. Одновалентные элементы являются слабыми конкурентами двухвалентных, и двухвалентный атом замещает два одновалентных катиона. Двухвалентные элементы с более высокими атомными массами обычно имеют более высокую способность к замещению [31, 32]. По-видимому, основная часть катионов сосредоточена на клеточных стенках гриба, так как микобионт составляет около 90% биомассы лишайника [23]. Исследования с помощью электронного микроскопа действительно показали, что свинец локализован преимущественно на стенках гиф [24]. Предполагается, что увеличение поглощения катионов мертвыми клетками связано с обнажением внутриклеточных центров обмена, защищенных ранее плазматической мембраной [7]. Это свойство может быть полезным для активного мониторинга следовых элементов, так как обуславливает поглощение катионов мертвыми клетками лишайников, экспериментально экспонируемых в тестируемых районах.

Внутриклеточное поглощение

Катионы могут проникать в клетки мико- и фотобионтов путем медленного избирательного переноса (то есть энергозависимого и контролируемого плазматической мембраной процесса) и накапливаться там. Однако, несмотря на эксперименты с применением методики последовательной экстракции [23], данные о соотношении количества экстра- и интрацеллюлярных элементов в лишайниках немногочисленны. Важно то, что элементы с высоким сродством к лигандам клеточных стенок локализованы в основном экстрацеллюлярно (например свинец), а другие (например, цинк, медь, кадмий, никель) могут проникать через плазмалемму.

Улавливание частиц

Как отмечалось в главе 3, большая часть следовых элементов в атмосфере входит в состав находящихся в воздухе частиц, и лишайники очень эффективно улавливают эти частицы [25]. Присутствие частиц на поверхности лишайников и в пустотах между гифами сердцевины было показано методами электронного микросондирования [26]. Кроме того, содержание в талломах лишайников зольной пыли, железа,

титана, урана и свинца обычно уменьшается по мере удаления от источников эмиссии твердых частиц [27, 28]. Таким образом, способность лишайников к накоплению высоких концентраций следовых элементов связана главным образом с улавливанием частиц в больших межклеточных пространствах сердцевины. Как частицы попадают в эти зоны, не вполне ясно. Остается без ответа и вопрос о том, влияют ли размеры пор эпикортекса на размеры и количество улавливаемых частиц. Кроме того, неизвестны взаимодействия между элементами, находящимися в составе частиц, и микро- или фотобионтом. Тем не менее, все единодушны в том, что аккумуляция элементов в виде частиц претворяет их токсическое действие и вызывает накопление элементов в концентрациях, значительно превышающих физиологические потребности лишайника. Более высокие концентрации некоторых следовых элементов часто обнаруживаются в центральных, более старых частях талломов листоватых лишайников [29–31]. Наиболее вероятной причиной этого представляется прогрессирующее накопление металлов в форме нерастворимых частиц, хотя не исключена также более высокая емкость поглощения в старых частях талломов. Понимание аккумуляции элементов как функции времени имеет большое значение для биомониторинга следовых элементов, так как из этого следует, что для сравнения химического состава образцов лишайников (то есть для оценки пространственного распространения элементов и изменения их концентраций в среде) необходимо анализировать талломы (или части талломов) сравнимого возраста (то есть времени экспозиции).

Относительный вклад каждого из трех описанных механизмов поглощения, вероятно, значительно варьирует. Был проведен интересный эксперимент: содержание кобальта, скандия и цинка в талломах *Parmelia sulcata*, экспонированной в течение 12 месяцев на 8 станциях в Нидерландах, сравнивали с содержанием элементов в пропиитанной смолистым веществом ткани, экспонированной на тех же площадях [32]. Была обнаружена значимая корреляция между значениями, полученными для лишайников и проб ткани, что свидетельствует о преобладании у лишайников пассивных механизмов поглощения и/или вымывания трех исследованных элементов (то есть адсорбции и/или десорбции, ионного обмена, улавливания частиц).

Устойчивость лишайников к накоплению металлов и выбор видов для биомониторинга

Большинство видов лишайников могут содержать многие элементы в высоких концентрациях без признаков повреждения. Это особенно относится к нетоксичным элементам, а также к элементам, ассоциированным с частицами или иммобилизованным в клеточных стенках лишайников. Сведения о гибели лишайников, которые могут быть с достоверностью приписаны токсичному действию металлов, очень редки и часто относятся к лишайникам, растущим под медной проволокой или оцинкованными опорами (то есть в местах, где медь и цинк вымываются дождевой водой и могут накапливаться в огромных количествах в клетках микобионта и/или фотобионта). В полевых условиях токсическое действие металлов обычно проявляется в резком или постепенном обеднении лишайников по мере приближения к источнику выбросов [33]. Однако данных по этому поводу очень мало, и большинство из них предоставляет спорные примеры токсичности металлов; например, вокруг металлургических заводов часто существует также градиент содержания двуокиси серы и других мико- и фитотоксичных соединений.

В качестве пороговых уровней для выживания лишайников были указаны наивысшие концентрации (несколько сотен *ppm* меди, цинка и свинца или несколько $\mu\text{кг/г}$ кадмия), обнаруженные в талломах двух видов лишайников перед их исчезновением в градиенте загрязнения металлами [34]. Однако представляется весьма вероятным, что в этом случае на распространение лишайников влияют также выбросы газообразных поллютантов или повышение кислотности. В действительности в лишайниках, собранных в окрестностях завода по выплавке цинка, обнаруживаются несколько тысяч *ppm* цинка и сотен *ppm* кадмия [32]. С осторожностью следует интерпретировать и результаты экспериментов по исследованию влияния следовых элементов на лишайники. Большинство экспериментальных доказательств относится только к одному или нескольким элементам, а информация о возможном синергическом или аддитивном действии металлов очень скудна. В некоторых работах высказываются предположения, что в загрязненных металлами местообитаниях изменяются морфология и/или рост лишайников, но эти изменения могут быть результатом воздействия не только металлов, так как на морфологию лишайников и их рост может также оказывать влияние жесткость воды [35].

Физиологические эксперименты показали, что металлы могут вызывать повреждение клеточных мембран и, соответственно, вымывание

из клеток калия. Однако измерения количества освобожденного калия (т.е., его присутствия в растворе) могут дать ложные результаты; например, высыхание лишайника может приводить к разрушению плазматических мембран, и последующее добавление воды к сухим образцам может вызывать вымывание ионов из клеточных растворов [35].

В целом, исследования чувствительности лишайников к металлам показывают, что фотосинтез более уязвим, чем дыхание, и что лишайники, содержащие в качестве фотобактериоциана цианобактерии, значительно более чувствительны, чем лишайники, содержащие зеленые водоросли. Интересно, что есть также ряд указаний на то, что металлоустойчивость у лишайников может быть, по крайней мере частично, фенотипической. Например, у цианолишайника рода *Peltigera*, собранного в загрязненных металлами местообитаниях, фотосинтез был более устойчив к добавленным в лаборатории металлам, чем фотосинтез в образцах из незагрязненных местообитаний. Более того, степень толерантности к цинку была пропорциональна количеству цинка, аккумулированному в талломах в поле. Подобным образом, образцы из незагрязненных местообитаний, обработанные цинком за неделю до начала эксперимента, показали намного большую резистентность к последующей обработке цинком по сравнению с образцами, не прошедшими предварительную обработку [35]. Было высказано предположение, что толерантность связана с уменьшенными темпами интрацеллюлярного поглощения металла (т.е., действием механизма предотвращения, основанного на системе трансмембранного переноса). Однако дальнейшие исследования показали, что межпопуляционные различия связаны больше с локальным пулом доступных катионов в среде и их конкуренцией за экстрацеллюлярные центры обмена в процессе поглощения металлов, чем с модификациями системы переноса [9].

Некоторые виды лишайников могут заселять обогащенные металлами субстраты, и определенные виды, растущие на выветрелых железосодержащих породах, могут содержать до 5,5% металла (на сухой вес) и иметь интенсивный ржавый цвет. В образцах *Acarospora smaragdula* и *Lecidea lactula* необычной зеленоватой окраски, собранных с содержащих медь субстратов, было обнаружено до 5% меди (в пересчете на сухой вес) [37]. В этом случае медь образует комплексы с норстиктиновой кислотой в коровом слое, которые и придают поверхности необычную окраску. Было высказано предположение, что это соединение, как и другие комплексы металлов с лишайниковыми веществами, могут играть важную роль в предотвращении токсичности меди. Однако это не может быть общим экстрацеллюлярным механизмом толерантности, так как в той же обогащенной медью среде

были несколько лишайников, в которых соединения этих типов отсутствовали. Особой формой детоксикации металлов, вероятно, может быть взаимодействие с биогенными оксалатами. Кристаллы оксалатов, содержащие медь, кальций, марганец и магний, были обнаружены в сердцевине нескольких видов эпилитных и эпифитных лишайников [24, 38]. Таким образом, разные виды или сообщества лишайников могут формировать разные механизмы противостояния стрессовому воздействию чрезмерно высоких концентраций металлов. Однако на устойчивость лишайников оказывает сильное влияние природа действующих элементов и их интра- или экстрацеллюлярная локализация.

Полезная информация для выбора толерантных видов лишайников-биомониторов следовых элементов в атмосфере может быть найдена среди нескольких сотен исследований, опубликованных по этой теме (журнал *The Lichenologist* регулярно публикует библиографические сводки). Как правило, наиболее часто используются эпифитные листоватые лишайники, имеющие широкую экологическую амплитуду и распространенные в обоих полушариях (например, *Hypogymnia physodes* и *P.sulcata*) (табл. 8.1). Эти лишайники обычны на разных субстратах (кора, горные породы, мхи), относительно толерантны к загрязнителям атмосферы и встречаются также в городской среде, особенно в районах с влажным климатом. Кроме видов, перечисленных в таблице 8.1, в зависимости от климата и степени загрязнения атмосферы могут использоваться многие другие повсеместно распространенные виды эпифитных лишайников, (например, *Xanthoria parietina* или *Parmotrema chinense*). *Physcia adscendens*, в частности, является одним из немногих макролишайников, которые выживают при высоких уровнях загрязнения и могут достигать границы зоны «лишайниковой пустыни» в больших городах.

Кустистые лишайники обычно более чувствительны к загрязнителям атмосферы. В районах с умеренным загрязнением виды родов *Ramalina* и *Usnea* использовались как пассивные и/или активные биомониторы следовых элементов [49, 74]. В северных бореальных лесах и тундре для биомониторинга широко используются несколько видов эпилитных и эпигейных лишайников с циркумбореальным и биполярным распространением (например, принадлежащих к роду *Cladina* (так называемый олений мох) или к роду *Cetraria* (табл. 8.1). Лишайники некоторых видов (например, *Umbilicaria*, *Lecanora*, *Xanthoria*, *Teloschistes*, *Caloplaca*, *Usnea* и другие), растущие на камнях или почве (эпилитные или эпигейные виды, соответственно), могут также использоваться для биомониторинга даже в очень отдаленных районах и экстремальных условиях, таких как жаркие и холодные пустыни [53, 75].

Таблица 8.1.

Виды и характеристики лишайников, наиболее часто используемых для биомониторинга следовых элементов

Виды	Экология и распространение	Источники
<i>Hypogymnia physodes</i>	Очень широкое распространение и экологическая амплитуда; обычен на кислых субстратах (кора, силикатные породы, почва и мхи); довольно устойчив к загрязнению воздуха	5, 10, 34, 39, 40–49
<i>Parmelia sulcata</i>	Развит в обоих полушариях – от Арктики до умеренных широт; толерантен к относительно высоким уровням загрязнения воздуха; встречается на некоторых урбанизированных территориях	31, 49–56
<i>Parmelia caperata</i>	Широко распространен в умеренном поясе, особенно в южной части Европы; встречается также в Южном полушарии; растет на хорошо освещенных скалах и развитых на них мхах	25, 30, 31, 57–63
<i>Evernia prunastri</i>	Встречается в зоне умеренного климата (только в Северном полушарии); характерна очень широкая экологическая амплитуда, обычно растет на коре, редко на скалах, в угнетенном состоянии может встречаться в районах с умеренным загрязнением	48, 49, 58, 64, 65
<i>Preudevernia furfuracea</i>	Обычен в Европе, известен также в Центральной Америке, Боливии, восточной Африке; развит на различных кислых субстратах (кора, силикатные породы); встречается (с пониженной жизнестойкостью) в умеренно загрязненных районах	41, 49–55, 66–68
<i>Umbilicaria sp.</i>	Род-космополит; большинство видов – эпилиты и растут на кислых субстратах в горных и арктических местообитаниях	32, 66, 69–71
<i>Cladonia sp.</i>	Космополит; характерно значительное разнообразие морфологии и химического состава	21, 27, 28, 40, 72, 73

Сбор проб и аналитический протокол

Для целей биомониторинга должны выбираться виды, наиболее распространенные в районе исследования, которые легко собирать в необходимых для анализов количествах и которые, возможно, уже использовались для исследований следовых элементов. Если собираются эпигейные листоватые лишайники, лучше использовать умбиликатные виды, потому что гомф обычно легко отделяется от субстрата. Естественно, независимо от типа лишайника, собранной биомассы должно быть достаточно по крайней мере для трех повторных измерений (см. главу 5).

Часто в качестве биомонитора используется только один легко идентифицируемый вид, поэтому разработка протокола отбора проб

обычно не требует специального лихенологического образования. Но так как ограниченное присутствие выбранных видов лишайников в районе исследования может, в свою очередь, накладывать ограничения на расположение пробных площадей, для повышения разнообразия образцов могут быть выбраны, в соответствии с предварительными тестами, другие виды того же рода (со сравнимой способностью к аккумуляции следовых элементов). Хотя исследований межвидовых различий концентраций следовых элементов в лишайниках относительно немного, показано, что в лишайниках, принадлежащих к одному роду (например, *Parmelia caterata*, *P. sulcata*, *P. saxatilis*), различия пренебрежимо малы [51]. Кроме того, если концентрация металлов в разных видах варьирует согласованно, они могут быть использованы для исследований путем определения калибровочного индекса. Л. Фолкессон [41], например, описал метод оценки концентраций металлов в виде лишайника, не найденного на пробной площади, с использованием значений, полученных для другого вида.

Пробные площади должны быть расположены с использованием соответствующего плана отбора проб, который минимизирует время работы в поле и лабораторные затраты без ущерба для статистической информации (см. главу 5). Хороший пример детальной схемы отбора проб для биомониторинга следовых элементов в лишайниках в национальном парке Теодора Рузвельта (Северная Дакота) описан Л. Гоу с соавторами [52].

Исследования талломов лишайников из гомогенных популяций, собранных на одной пробной площади, обычно показывают, что концентрации элементов в районах, подверженных действию твердых атмосферных загрязнителей, сильно варьируют. Частотные распределения измеренных значений приближаются к колоколообразной кривой [61], поэтому для улучшения репрезентативности сбора и для измерения концентраций, лежащих внутри центральной части кривой, на каждой пробной площади необходимо собирать 6–12 целых талломов с по меньшей мере 3–6 стволов деревьев (желательно одного вида и близкого диаметра) на высоте 1,5–2 м от поверхности почвы. Все талломы, собранные с одной площади, затем объединяются в смешанную пробу.

Сбор проб – одна из наиболее важных стадий количественного биомониторинга. Следовательно, должны приниматься во внимание длительность воздействия, жизненное состояние лишайников, а также морфология коры и микроклиматические условия. Кроме того, так как концентрации элементов в осадках увеличиваются по мере продвижения через кроны деревьев (обычно в порядке: стволовой сток > стекающая с листьев вода > капли с кроны; см. главу 10) [76],

лишайники необходимо собирать с одинаковой стороны ствола. Таким образом, должен быть принят метод, при котором места отбора проб сориентированы относительно точечного источника следовых элементов или находятся на определенной стороне ствола (исключая участки явного стволового стока). Далее, в связи с высокой вероятностью загрязнения частицами почвы нельзя собирать лишайники с основания стволов. Как правило, лишайники не следует собирать в дождливую или туманную погоду, и поскольку концентрации следовых элементов в лишайниках могут существенно изменяться после дождя или засухи процедура сбора проб должна быть унифицирована для улучшения сравнимости результатов анализов различных временных рядов или отдельных проектов.

В настоящее время различный возраст разных частей талломов редко учитывается в количественном биомониторинге следовых элементов. Тем не менее показано, что в листоватых лишайниках содержание некоторых элементов может увеличиваться в старых частях одного и того же таллома (рис. 8.2), и более высокие концентрации следовых элементов обнаруживаются в нижних, более старых частях подцелиев эпигейных лишайников [29–31, 77]. В целом, такая «зональность» элементов в талломе более выражена в сухих или загрязненных условиях, где лишайники аккумулируют огромные количества частиц из воздуха. М. Хейл и Дж. Лоури [30] измерили средние темпы роста (около 5 мм в год) у листоватого лишайника *Pseudoparmelia baltimorensis* на площади около автомагистрали и обнаружили ежегодное увеличение концентраций свинца в талломе. Они предположили, что эта «зональность» содержания металлов может быть использована для получения удовлетворительной ретроспективной оценки выпадений свинца.

Хотя более высокие концентрации элементов в более старых частях таллома, по-видимому, показывают, что элементы эффективно сохраняются (т.е. что лишайники могут выступать как временные интеграторы персистентных загрязнителей атмосферы), возможности использования лишайников для ретроспективных оценок выпадений следовых элементов требуют дальнейших исследований. Однако зональность имеет большое значение для биомониторинга, и для получения сравнимых данных желательно по возможности анализировать участки талломов сравнимого возраста. Так как листоватые лишайники не имеют видимых проявлений величины сезонного прироста, и узнать возраст различных участков таллома невозможно, для анализа необходимо использовать внешнюю часть таллома (т.е. приблизительно 3–5 мм, которая в условиях умеренного климата является, вероятно, биомассой текущего года) [51]. Обоснованием этого

выбора является то, что во внешней зоне вероятно отсутствие ризин и будучи слабо прикрепленной к субстрату она легко отделяется. Более того, это наиболее физиологически активная часть таллома и обычно имеет относительно равномерную концентрацию следовых элементов.

Пробы должны транспортироваться в лабораторию в бумажных пакетах известного элементного состава и храниться после первого высушивания (до остаточного содержания воды 1–2%) как можно меньше. В прошлом многие исследователи промывали пробы лишайников для уменьшения вариабельности состава, обусловленной

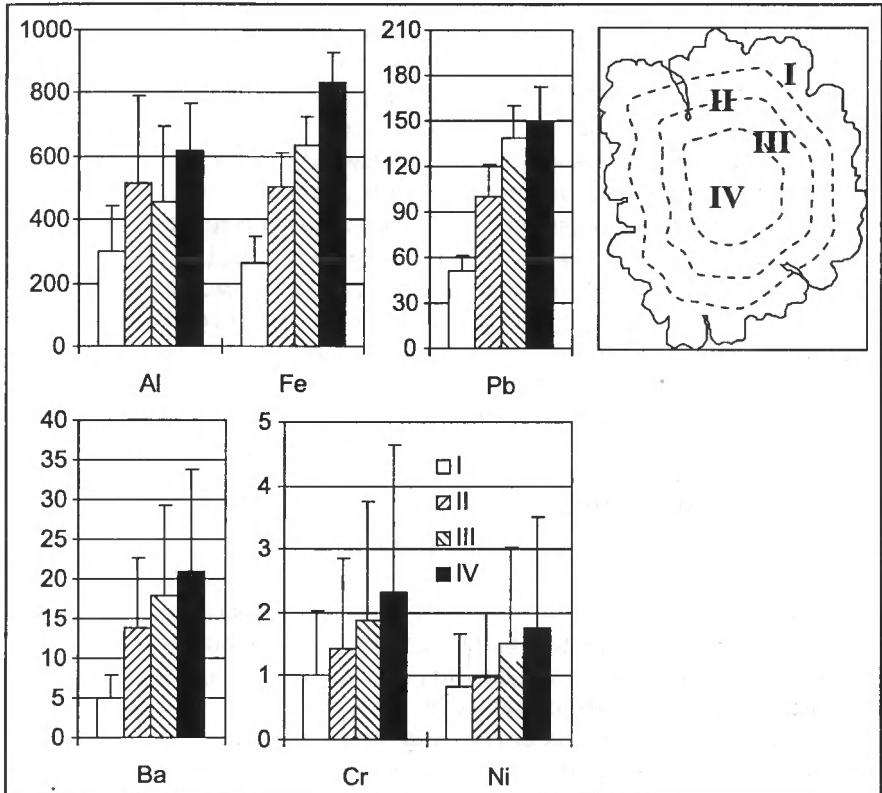


Рис. 8.2. Средние концентрации (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) следовых элементов в участках таллома *Parmelia caperata* ($n=5$), взятых на разном расстоянии от края. Пробы были собраны около дороги (I – внешние 4 мм таллома; II и III – 5–8 и 9–12 мм от края, соответственно; IV – внутренняя (13–17 мм) часть таллома)

присутствием адсорбированной пыли или частиц почвы. Однако, как обсуждалось в главе 5, для биомониторинга должны использоваться непромытые образцы. Вместе с частицами из выбросов заводов, шахт и транспорта из проб вымываются интрацеллюлярные катионы. Пробы лишайников просматриваются под бинокулярным микроскопом, очищаются от старых и мертвых тканей и от постороннего материала (кусочки коры, другие виды лишайников, мхи и крупные частицы почвы). Затем отделяется внешняя зона каждого таллома для приготовления 300–400 мг сухого веса отобранного материала.

Как правило, определение концентраций следовых элементов в гомогенизированных пробах лишайников с помощью современных методов озоления и многоэлементного анализа (см. главу 6) не является непреодолимой задачей. Если требуется определить валовое содержание элементов, особенно в правовых исследованиях, то приходится иметь дело с частицами почвы и горных пород, присутствующими в лишайниковом талломе. Так как эти материалы содержат силикаты, для полного озоления необходима обработка HF. Но для целей сравнительного биомониторинга и рутинных анализов может успешно применяться озоление царской водкой или азотной кислотой в обычных закрытых системах под давлением. Для контроля качества всех процедур озоления и анализа необходимо использование соответствующих стандартных образцов. Кроме того, в связи с ростом использования лишайников для биомониторинга появились сертифицированные стандартные образцы для контроля качества определения следовых элементов (*Pseudoevernia furfuracea*, CRM₄₈₂).

Фоновые концентрации следовых элементов в лишайниках

Знание «естественных» концентраций следовых элементов в лишайниках является предпосылкой для оценки уровня загрязнения и возможных его эффектов. Однако в большинстве экосистем «естественные» уровни более не существуют вследствие широкомасштабного (или, для некоторых элементов, глобального) загрязнения атмосферы Земли. Поэтому «естественные» концентрации элементов в разных видах лишайников оцениваются косвенно путем анализа старых или исторических образцов, сборов из отдаленных районов, например, Антарктики, Арктики или Гренландии, или фоновых значений из сельских или относительно незагрязненных районов. Лишайники из гербариев обычно непригодны, потому что на их элементный состав может влиять пыль и химические вещества, используе-

мые для их хранения или находящиеся в среде, где они хранились. Например, в связи с загрязнением в старых лабораториях и способностью мертвых клеток лишайников накапливать следовые элементы содержание ртути в пробах лишайников, собранных в течение прошлого века, обычно (искусственно) выше, чем таковое в образцах того же вида, собранных в настоящее время в том же месте (см. главу 6).

В таблице 8.2 суммированы диапазоны современных фоновых концентраций элементов в наиболее распространенных видах лишайников, используемых в качестве биомониторов. Концентрации элементов в пробах эпифитных и эпигейных лишайников, слегка загрязненных почвой, обычно лежат в одном и том же диапазоне. Однако общий график (рис. 8.3) показывает, что по сравнению с «обобщенным стандартным растением» Б. Маркерта (см. главу 1) лишайники обычно содержат более высокие уровни литофильных элементов, таких как алюминий, железо и титан. Напротив, концентрации элементов, участвующих в фотосинтезе или других важных физиологических процессах растений (например, марганец и бор), намного выше в «обобщенном стандартном растении», чем в лишайниках.

Данные из таблицы 8.2 могут быть полезны для определения того, нуждаются ли концентрации элементов в лишайниках в изучаемом районе в коррекции для минимизации влияния почвенной составляющей (см. главу 5) и, следовательно, для получения более надежных оценок особенностей выпадения элементов. Загрязнение среды легко обнаруживается, когда концентрации элементов в лишайниках в несколько раз (или порядков величин) выше, чем значения, представленные в таблице 8.2. Слегка же повышенные концентрации некоторых элементов в лишайниках не позволяют судить о наличии или отсутствии загрязнения.

Как обсуждалось в предыдущих главах, элементный состав растений-биомониторов в природе зависит не только от концентраций загрязнителей в воздухе, но и от климатических и других условий среды. Эти условия могут влиять на метаболизм и скорость роста лишайников, а также на выпадение следовых элементов и их биологическую доступность. Например, широкомасштабный мониторинг в относительно незагрязненных районах может выявить значительное увеличение содержания свинца, кадмия и цинка в образцах лишайников с площадей, разделенных несколькими сотнями метров высоты над уровнем моря [44, 53]. Основными процессами, ответственными за эту схему выпадения, являются, вероятно, дальний перенос элементов с атмосферными аэрозолями и повышенное количество осадков, которое является функцией высоты над уровнем моря. Кроме того, показано, что более сильные дожди и вымывание из атмосферы

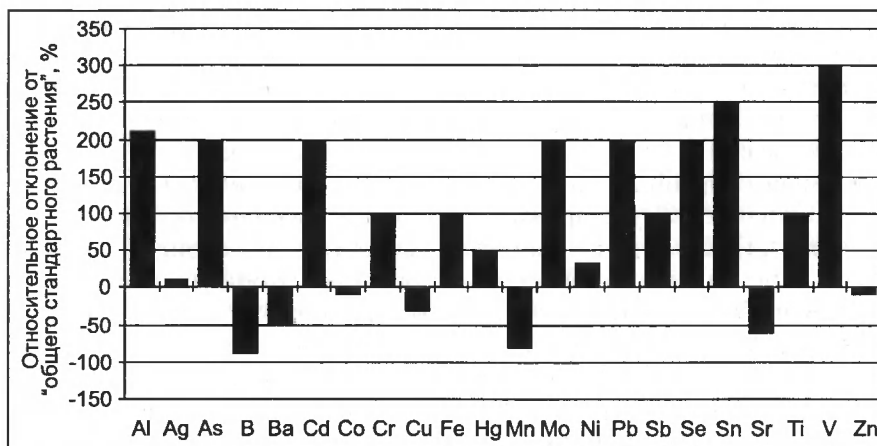


Рис. 8.3. Средние концентрации элементов в нескольких видах эпифитных лишайников, отнесенные к элементному составу «Обобщенного стандартного растения» Маркерта

распространяемых на дальние расстояния частиц, а также увеличивающаяся высота над уровнем моря вызывают усиленное выпадение кадмия, цинка и свинца в относительно незагрязненных Альпах [79, 80]. Таким образом, при выборе местностей в качестве контрольных районов и/или при выявлении фоновых концентраций следовых элементов в лишайниках в первую очередь должны рассматриваться относительно незагрязненные места с климатическими и другими характеристиками среды, соответствующими таковым изучаемого района.

Несколько видов лишайников могут служить представительным материалом для глобального мониторинга или могут быть полезными для установления стандартных фоновых уровней элементов, которые имеют глобальное распространение. Исходя из этого, типичные средние концентрации следовых элементов в эпилитном макролишайнике-космополите *Umbilicaria decussata*, собранном с побережья Земли Виктории (континентальная Антарктика), сравнили с таковыми в принадлежащем к тому же роду лишайнике из аркто-альпийских местообитаний относительно незагрязненных районов Северного полушария. Две группы образцов были проанализированы с использованием одинаковых методов, и было показано, что они содержат сравнимые уровни литофильных элементов (рис. 8.4). Больше всего бросается в глаза очень низкое содержание свинца в антарктических лишайниках, подтверждающее высокий общий уровень загрязнения свинцом Северного полушария. Концентрации хрома, мар-

ганца, мышьяка и никеля были также ниже в образцах из континентальной Антарктики; однако на эти результаты могли оказать влияние геохимические свойства субстрата и почвенные частицы. Напротив, хотя средние концентрации ртути в пробах поверхностных почв в том же прибрежном районе Антарктики были одними из самых низких, когда-либо отмеченных, содержание ртути в *U.decussata* находится в том же диапазоне, что и в лишайниках того же рода из Северного полушария [71]. Нельзя исключить возможный вклад действующих вулканов и фумарол в содержание ртути в атмосфере Антарктики,

Таблица 8.2.
Диапазоны фоновых концентраций элементов (мкг/г сухого веса) в основных видах лишайников-биомониторов (с небольшой степенью воздействия почвы и атмосферных поллютантов)
[10, 11, 25, 40, 46, 52, 54, 75]

	Epiphytic Lichens		Epigeic Lichens	
	Foliose (e.g. <i>Parmelia</i> , <i>Hypogymnia</i>)	Fruticose (e.g. <i>Ramalina</i> , <i>Evernia</i>)	Foliose (e.g. <i>Umbilicaria</i> , <i>Xanthoria</i>)	Fruticose (e.g. <i>Cetraria</i> , <i>Cladonia</i>)
Al	150–300	120–250	300–600	200–500
Ag	<0,1–0,5	<0,1–0,3	0,1–0,5	<0,1–0,2
Ass	0,7–2,0	0,3–1,5	0,1–0,5	0,1–0,5
B	<1–5	<1–5	5–10	3–6
Ba	8–25	8–20	20–60	10–30
Cd	<0,1–0,3	<0,1–0,2	<0,1–0,2	<0,1–0,2
Co	<0,1–0,3	<0,1–0,2	<0,1–0,3	<0,1–0,3
Cr	1–4	<1–3	4–8	3–6
Cu	4–10	4–10	8–14	4–8
Fe	150–300	150–300	400–800	250–600
Hg	<0,1–0,2	<0,1–0,2	<0,1–0,2	<0,1–0,2
Mn	20–80	20–60	30–60	30–70
Mo	<0,1–0,5	<0,1–0,5	0,4–2	3–10
Ni	1–3	<1–2	3–10	<1–3
Pb	1–8	1–5	8–15	1–4
Sr	8–25	5–20	15–30	5–20
Sn	<1–2	0,1–1	<1–2	<0,1–0,6
Sb	<0,1–0,3	<0,1–0,3	<0,1–0,3	<0,1–0,3
Se	0,2–0,5	0,1–0,5	0,2–0,5	0,2–0,5
Ti	5–35	5–20	20–60	10–45
V	<1–3	<1–2	3–12	2–10
Zn	20–90	20–70	30–50	15–30

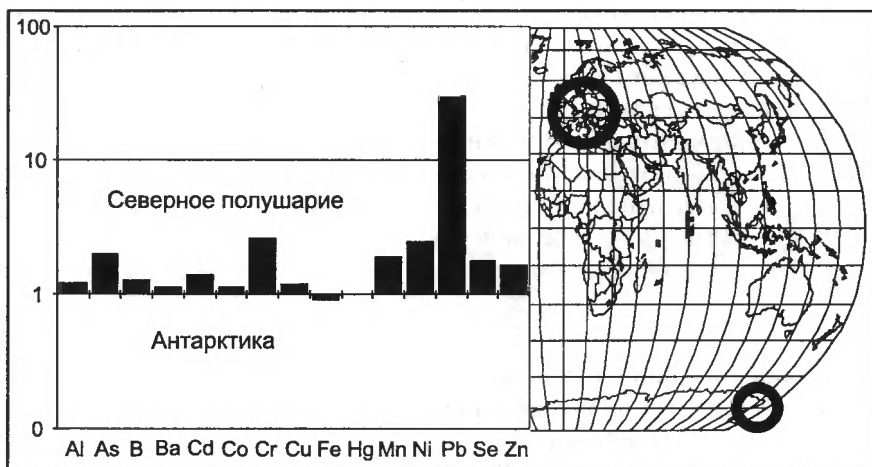


Рис. 8.4. Количественное соотношение между типичными средними концентрациями элементов в лишайниках (р. *Umbilicaria*) из Северного полушария и континентальной Антарктики

хотя последние данные по содержанию этого элемента в воздухе, снеге и льде из этого же региона показывают очень низкие его концентрации (см. главу 3). Одним из возможных объяснений аккумуляции ртути в антарктических лишайниках являются их низкие темпы роста (возможно, самые низкие среди лишайников, используемых в настоящее время в качестве биомониторов). Таким образом, при установлении «естественных» уровней следовых элементов с использованием лишайников из очень отдаленных и экстремальных местообитаний должны приниматься во внимание различия в темпах роста (т.е. времени экспозиции), даже когда анализируются внешние 4–5 мм таллома.

Очевидно, что определение «естественных» уровней следовых элементов чрезвычайно трудно, и выявление тонких рисунков слегка повышенных концентраций элементов требует чрезвычайно тщательной оценки.

Влияние субстрата на элементный состав лишайников

Несмотря на долгую историю использования лишайников для мониторинга следовых элементов, все еще не достигнут консенсус по поводу возможного вклада элементов из субстрата в химический со-

став эпифитных, эпигейных или эпилитных лишайников. Например, значительно более высокие концентрации фосфора, калия, кальция и цинка в образцах *P.baltimorensis*, собранных с гранитных валунов, по сравнению с тем же видом, растущим на стволах соседних дубов, были интерпретированы как доказательство влияния субстрата на химический состав лишайников [81]. Более того, в связи с повышенным содержанием элементов в ризинах образцов *Peltigera* из обогащенных металлами местообитаний было высказано предположение об участии этих структур прикрепления в поглощении металлов из субстрата [82]. Однако в обоих случаях весьма вероятно загрязнение грибной массы лишайника почвой и частицами породы. В поддержку этого и вопреки экспериментальному доказательству способности ризин накапливать цинк, Д. Браун [83] также утверждает, что высокие уровни металлов в полевых образцах ризин могли частично быть обусловлены присутствием твердых частиц. То же самое объяснение, возможно, применимо и к другой значимой корреляции, обнаруженной между содержанием цинка в эпигейных лишайниках и количеством подвижного металла в почве [84]. В действительности, несмотря на сравнимые сезонные изменения валового содержания элемента в лишайнике и количества доступного элемента в почве, ни в одном другом исследовании не были обнаружены корреляции между концентрациями элемента в эпигейных лишайниках и количеством водорастворимых элементов в почве [85].

Выдвинута также гипотеза о возможности переноса элементов из загрязненной почвы в эпифитные лишайники через систему корня–ксилема–кора–ризины. Анализируя талломы эпифитных лишайников, а также внешний и внутренний слои коры нескольких видов деревьев, де М. Брюн и Е. Хакенитц [86] обнаружили, что внутренний слой коры содержит более низкие концентрации большинства рассмотренных элементов по сравнению с внешним слоем или талломами лишайников. Однако концентрации кальция, марганца, цинка, кадмия и хрома были одного порядка величин во всех трех средах. Таким образом, возможный перенос из загрязненной металлами почвы в лишайники через кору деревьев не исключен. В другом районе с сильным загрязнением почв концентрации кадмия и цинка в *Lecanora conizaeoides* были близки к таковым во внешнем слое коры, в то время как содержание мышьяка, кобальта, хрома, меди, железа, ртути, марганца, скандия и ванадия были значительно выше в талломе лишайника. Сравнение концентраций элементов во внутреннем и внешнем слоях коры показало более высокие их концентрации в последнем, за исключением марганца, цинка и кадмия. Внутренний слой коры и самый молодой цилиндр ксилемы имели сходные концентрации

всех элементов, за исключением железа и цинка, которых было значительно больше в ксилеме, чем в коре. На этом основании было сделано заключение о том, что в районах сильного загрязнения почв кадмий, марганец и цинк в лишайниках происходят из мокрого и сухого выпадений, а также из субстрата – коры [87].

В целом, для относительно незагрязненной среды в центральной Италии сравнение элементного состава внешней зоны таллома *P.sulcata* и *P.caperata* с таковым коры и листьев разных видов лиственных деревьев показало, что в лишайниках всегда ниже содержание марганца, но всегда выше содержание ртути и цинка. Концентрации железа и алюминия могут быть выше во внешнем слое коры (особенно в более неровной коре грецкого ореха и дуба) или в лишайниках (рис. 8.5) [53, 62]. Но в связи с присутствием частиц из атмосферных выпадений и влияния частиц, поднимающихся из почвы и затем ударяемых о поверхность ветром, результаты анализов очень вариабельны. Коэффициенты вариации концентраций алюминия, хрома, железа и марганца могут достигать 200%. Таким образом, ни одно из упомянутых выше исследований не пролило свет на степень перехода элементов из древесины в кору и лишайники. Кроме того, без определения количества элементов, поступающих в форме частиц, невозможно провести оценку отношения между количеством элементов и их реальным поглощением ризидами.

Путем нормирования элементов к содержанию алюминия (см. главу 5) влияние загрязнения почвы на эпифитные лишайники, кору деревьев и листья, собранные в центральной Италии, было минимизировано (см. рис. 8.5). Концентрации железа во внешнем слое коры и лишайниках существенно уменьшились, и только содержание марганца в листьях, внешнем и внутреннем слоях коры и содержание меди во внешнем слое коры были существенно выше, чем в лишайниках. Не было обнаружено значительной связи между элементами в лишайниках и коре дерева. Таким образом, хотя для оценки загрязнения проб почвой использовали аппроксимации, и к интерпретации результатов корреляционного анализа подходили с осторожностью, это отсутствие взаимосвязи предполагает (по крайней мере, для концентраций элементов во внешней зоне талломов *Parmelia* в районах со слабым загрязнением атмосферы и почвы), что поглощение элементов ризидами из коры деревьев маловероятно [62].

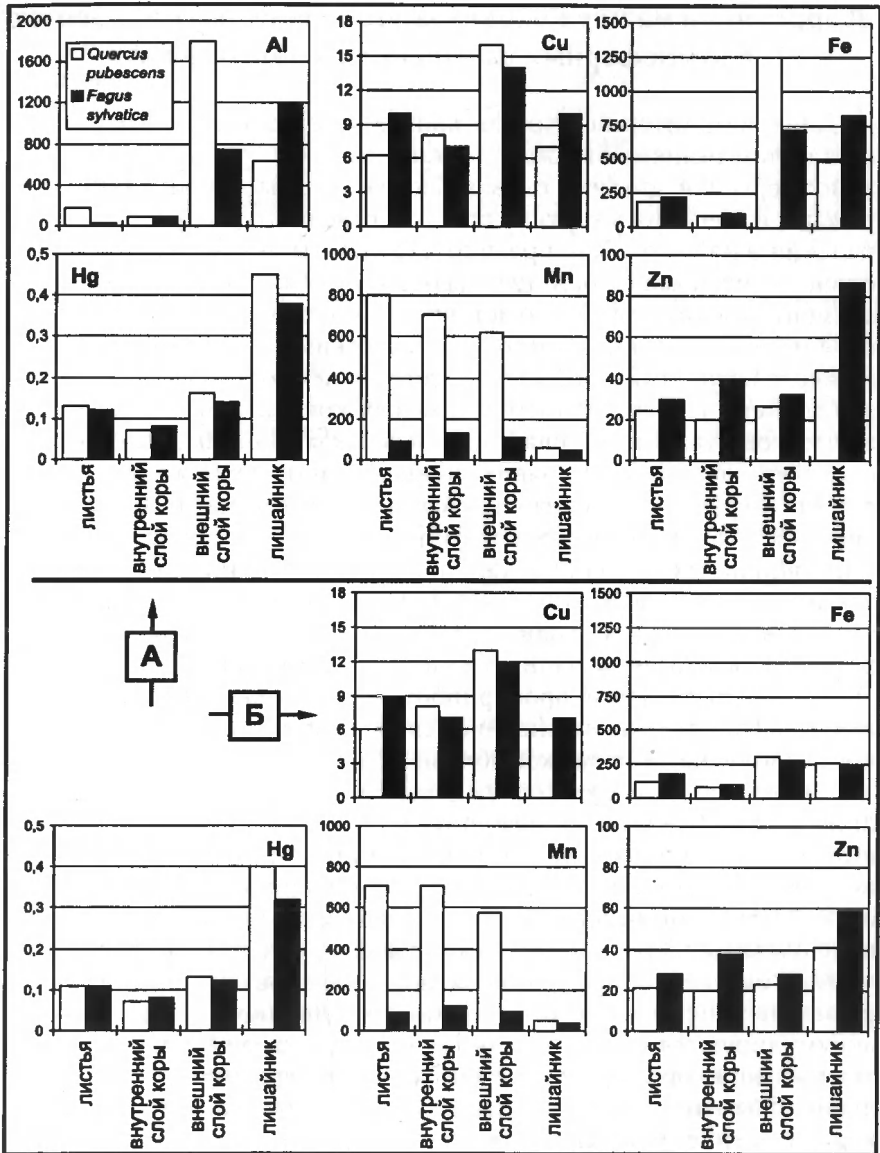


Рис. 8.5. Сравнение средних концентраций элементов (мкг/г сухого веса) в листьях, коре (внешнем и внутреннем слоях) и эпифитном лишайнике (*Parmelia caperata*), растущем на стволах дуба и бука в относительно незагрязненных районах (А), Б – данные нормированы к содержанию Al для коррекции загрязнения почвой

Корреляции между концентрациями следовых элементов в атмосферных выпадениях и лишайниках

Для биомониторинга чрезвычайно важно, насколько элементный состав лишайников отражает состав мокрых и сухих выпадений из атмосферы или, другими словами, насколько быстро лишайники отражают изменения в картине пространственного распределения выпадения элементов. Как правило, результаты активного и/или пассивного лишеномониторинга показывают уменьшение концентраций элементов вокруг точечного источника эмиссии в соответствии с расстоянием от источника и метеорологическими особенностями района исследования [27, 88]. Однако лишь в немногих случаях обнаружены очень тесные зависимости между концентрациями следовых элементов в талломах лишайников и осадках. Например, в окрестностях металлургического завода концентрации меди, железа, цинка, свинца и хрома в трансплантированных криптогамах были линейно связаны с таковыми в осадках [88]. Однако в последующих трансплантационных экспериментах, при использовании тех же видов и тех же методов такой корреляции обнаружено не было [89]. Более того, даже на станциях с наивысшими уровнями выпадения концентрации элементов в лишайниках часто бывают ниже, чем в осадках. Это отсутствие прямой пропорциональности может объясняться такими факторами, как насыщение центров обмена или физиологическое ослабление лишайников вблизи источника выбросов.

К сожалению, как уже обсуждалось в главе 3, несмотря на последние методологические разработки, оценка концентраций элементов в сухих выпадениях с использованием инертных или суррогатных поверхностей, расположенных в автоматических коллекторах, все еще остается трудной задачей. Имеющиеся в наличии модели сухого выпадения чаще всего недооценивают вклад крупных частиц [90]. Кроме того, было показано, что вероятность улавливания частиц разных размеров эпифитными лишайниками неодинакова. Лишайниками аккумулируются в основном более крупные частицы, вероятно, путем импакции при переносе ветром или путем гравитационного осаждения. Оба этих процесса почти не учитываются в стандартных подходах к оценке сухих атмосферных выпадений.

Обнаружение значимых зависимостей между концентрациями следовых элементов в лишайниках и осадках затрудняется также различным временным значением двух пулов элементов. Лишайники являются временными интеграторами персистентных атмосферных поллютантов, в то время как инструментальные данные часто отражают измерения, выполненные в короткие и/или нерегулярные про-

межутки времени. Более того, в большинстве исследований, где состав лишайников сравнивается с годовыми или спорадически измеренными данными о выпадении, не учитывается возраст лишайников.

Летучие элементы, такие как ртуть, поглощаются растениями преимущественно в газообразной, а не твердой форме [91]. Следовательно, должны легче проявиться корреляции между содержанием ртути в талломах лишайников и воздухе. Однако исследования в обширном районе ртутных месторождений, где процессы выхода паров ртути из почвы являются основным источником ее летучих форм, особо значимые зависимости не проявились [92]. Дальнейшими исследованиями параметров среды, вовлеченных в процесс выхода ртути, было обнаружено, что в том же месте суточное и сезонное варьирование температуры вызывало флуктуации концентраций газообразной ртути (7,7–85,0 нг/м³). В середине дня или летом темпы выхода ртути были в 4–6 раз выше, чем ночью или зимой. Поэтому, хотя концентрации ртути в эпифитных лишайниках отражали количество ртути в почве и темпы ее выхода, значимой зависимости между данными для лишайников и прямых повторных измерений в воздухе не было обнаружено. Это исследование показывает, что в рудоносных районах (то есть в районах диффузных источников газообразной ртути) такие зависимости могут быть найдены только при оценке средних концентраций ртути в воздухе путем посезонных ежедневных измерений.

Насколько быстро лишайники в полевых условиях могут отражать изменения рисунка пространственного выпадения все еще во многом неясно. В экспериментальных условиях подтверждено, что поглощение происходит немедленно после того, как таллом погружают в раствор, содержащий следовые элементы. Кроме того, эксперименты по трансплантации (лишайники были перемещены из относительно незагрязненных районов в районы действия источников загрязнения) показали, что значительное поглощение металлов может происходить в течение нескольких недель или месяцев [65, 74, 89]. Очевидно, что в слабозагрязненных районах изменения могут происходить десятилетиями.

При проведении мониторинга (активного и пассивного) обычно полагают, что однажды захваченные лишайниками элементы никогда не высвобождаются. Это основано на предположении о том, что большая доля элементов аккумулируется в форме частиц, и что у лишайников отсутствует механизм активного перемещения адсорбированных элементов. Однако это не совсем так. Элементы могут вымываться дождем и снегом, и увеличение аккумуляции свинца, цинка и кадмия с увеличением высоты над уровнем моря связаны, вероятно, с существенным вымыванием из атмосферы частиц, переносимых

на дальние расстояния. Более того, захваченные частицы могут не быть абсолютно инертными внутри таллома, и растворенные металлы могут вести себя подобно другим катионам. К сожалению, измерения скорости высвобождения элементов из талломов лишайников в полевых условиях совершенно отсутствуют. Однако концентрации легкообменных элементов в лишайниках, вероятно, достигают равновесного состояния с таковыми в атмосферных выпадениях и, возможно, эти элементы высвобождаются, когда концентрации в среде становятся ниже, чем в лишайниках. В этот процесс, вероятно, вовлекаются также элементы из растворимых захваченных частиц.

Знание изменений концентраций элементов во времени и возможной продолжительности их пребывания в лишайниках очень важно при изучении их влияния на окружающую среду (т.е. для оценки до пуска в действие и для последующих исследований пространственно-временных вариаций в выпадении следовых элементов).

Согласно данным, приведенным в работе [93], время пребывания некоторых элементов в лишайниках составляет от двух до пяти лет. Предполагается, что после уменьшения выбросов содержание элементов в лишайниках должно уменьшиться через один–два года. В поддержку этого предположения говорят полевые исследования, показавшие уменьшение концентраций элементов после уменьшения выбросов частиц промышленными предприятиями [89, 93–95]. Более того, были сделаны попытки оценить «среднее время пребывания» разных элементов, исходя из предположения о зависимости темпов высвобождения элементов из лишайника от их валового содержания в талломе [95]. Согласно этим оценкам, время пребывания различных элементов колеблется от 1,6 до 3–5 лет. Однако эти оценки только ориентировочные, так как поведение элемента в талломе зависит от его химических характеристик, влияния других присутствующих в талломе элементов, а также метеорологических и экологических факторов среды. Надежные оценки времени пребывания требуют лучшего знания средних темпов роста таллома, локализации элементов (включая частицы) в клетке и их пространственно-временного распределения в талломе. Хотя возраст проанализированных талломов в упомянутых выше исследованиях не упоминался, можно предположить, что он был значительно больше, чем пять лет. Поэтому возникают вопросы: почему время пребывания элементов было столь коротким и как или в какой форме (формах) элементы были изначально аккумулированы, так как частицы могли исчезнуть или измениться с течением времени.

Мониторинг следовых элементов с использованием трансплантированных лишайников

Лишайники-трансплантаты широко используются в районах, где подходящие организмы-биомониторы следовых элементов отсутствуют или в случаях, когда влияние состава субстрата и условий экспонирования легче оценить с использованием трансплантатов, а не местной растительности. Как и для пассивного мониторинга, для мониторинга следовых элементов с помощью трансплантатов обычно используют листоватые эпифитные лишайники, такие как *H. physodes* и виды рода *Parmelia*, или кустистые лишайники (особенно принадлежащие к роду *Ramalina*) [42, 74, 88, 89, 96-98]. По возможности следует использовать листоватые виды, так как они более толерантны к воздействию газообразных поллютантов и способны дольше переносить низкие уровни влажности. Обычно собирают кору деревьев или небольшие ветки, покрытые здоровыми и хорошо прикрепленными лишайниками, в соответствии со стандартизированными методиками (то есть с одного типа субстрата, с одинаковой экспозиции, с ветвей определенного диаметра, с площадью со сравнимыми метеорологическими и другими условиями среды, талломов одинакового размера и т.д.) [43]. Кроме того, критической стадией активного биомониторинга является надежная оценка исходных концентраций элементов в лишайниках до их трансплантации, так как эти концентрации вычитаются из значений, измеренных в конце периода экспонирования.

Анализ лишайников можно проводить после экспонирования с одной стартовой даты и сбора через определенные промежутки времени или после экспонирования в последовательные промежутки времени разной длительности. Шесть–десять талломов выбранного вида можно прикреплять на куски фетра или на другую основу, помещать в сетчатые полиэтиленовые пакеты или плексигласовые контейнеры, закрытые нейлоновой сеткой [42, 65]. Стандартная и наиболее распространенная методика заключается в том, что 6–10 веток, покрытых лишайниками, прикрепляются леской к верхней части (1,5–2 м над уровнем почвы) деревянной опоры [88, 97, 98]. Хотя в некоторых исследованиях лишайники прикрепляли горизонтально, Ф. Гэйли с соавторами [43] предлагают прикреплять трансплантаты к верхней части опоры под углом 45°, чтобы металлы могли аккумулироваться как из горизонтальных, так и вертикальных потоков. Кроме того, методические исследования, выполненные теми же авторами для определения оптимальных размеров лишайниковых талломов для трансплантации, показали, что для *H. physodes*

рекомендуемый диаметр таллома равен 1 см [99]. Трансплантанты должны располагаться на открытых площадях, выбранных в соответствии с планом мониторинга, и в местах, где они менее заметны и досягаемы (для уменьшения риска преднамеренной порчи). В случае точечного источника эмиссии желательнее располагать трансплантанты «лицом» к нему.

В сильно загрязненной среде лишайники могут достичь точки насыщения в поглощении элементов; поэтому определение адекватного периода экспозиции является другой критической ступенью активного биомониторинга. Во время экспозиции структура поверхности лишайников и физиологические свойства могут меняться под действием климатических и других факторов среды; следовательно, способность лишайника улавливать и удерживать растворимые и твердые поллютанты также может изменяться. Показано, что задолго до появления видимых симптомов повреждения хлорофилла фотобионта происходит нарушение целостности клеточных мембран [100]. Так как это повреждение может вызывать потерю элементов во время дождя, неудивительно, что отмечалось уменьшение темпов аккумуляции элементов в экспонируемых талломах [101].

Продолжительность экспозиции определяется в соответствии с целями исследования, присутствием или отсутствием выбранного вида лишайника в изучаемом районе и предполагаемой степенью стресса, вызванного климатическими условиями и микро- и фитотоксичными поллютантами. Исследование в шотландском промышленном городе, целью которого было определение адекватной длительности экспонирования трансплантированной *H. physodes*, показало, что наиболее подходящим с точки зрения надежности определения концентраций элементов является период в 2 месяца [97]. В действительности большинство исследований основаны на 1–3 месяцах экспозиции, и в течение первых нескольких недель часто отмечается почти линейное увеличение концентраций элементов. Однако для получения достоверных статистических оценок результатов анализов и изучения сезонных эффектов рекомендуются более длительные периоды экспонирования (от 6 месяцев до года) [96]. Обычно для мониторинга в районе точечного источника эмиссии для получения информации об эпизодических выбросах используют короткие периоды экспозиции, в то время как длительные периоды экспозиции обеспечивают лучшую информацию о средней интенсивности выбросов.

Дифференциация источников следовых элементов в лишайниках

Лишайники широко используются для активного и пассивного биомониторинга следовых элементов, особенно при рассмотрении определенного источника выбросов и как аккумулятивные биомониторы для картирования атмосферных выпадений на обширных территориях (см. главу 4). Использование разных наборов данных о лишайниках позволяет создавать схемы географического распространения следовых элементов (в форме изолиний) и делать выводы о характере и происхождении загрязнения.

Надежная, прошедшая независимую проверку информация об основных антропогенных и естественных источниках следовых элементов часто недоступна. Поэтому важно, что такие источники могут быть идентифицированы на основе рисунков распространения элементов, топографических и метеорологических характеристик изучаемого района и вероятного влияния процесса дальнего переноса элементов. Для этой цели хорошо подходят метод главных компонент и другие многомерные методы анализа (например, факторный анализ). Факторный анализ, в частности, позволяет упростить большие и комплексные наборы данных так, что может быть выделено ограниченное количество факторов, каждый из которых представляет кластер взаимосвязанных переменных. Существует несколько удачных примеров применения факторного анализа при исследовании распространения следовых элементов в лишайниках в городах [63, 102] и при широкомасштабных исследованиях [11, 21, 87, 103, 104]. На рисунке 8.6 показаны результаты кластерного анализа концентраций следовых элементов в талломах *P.caperata* из городской среды центральной Италии с использованием для выделения кластеров метода наиболее удаленных соседей и коэффициента корреляции в качестве оценки сходства. Этот рисунок показывает корреляции между элементами почвенного происхождения (алюминий, железо, титан и марганец), элементами из выбросов транспорта (например, свинец и хром) и сжигания мусора (ртуть, кадмий, никель).

Обычно полагают, что процессы сжигания нефти характеризуются ассоциацией ванадия и никеля, хотя оба элемента могут происходить из земной коры. Кроме того, летучая угольная зола имеет элементный состав, весьма сходный с таковым материалов земной коры; тем не менее, ассоциации брома, ртути, кадмия, железа, селена и других элементов обычно рассматриваются как индикаторы эмиссий работающих на угле заводов. Ртуть может иметь несколько источников, как естественных, так и антропогенных, и, подобно сурьме, мышьяку,

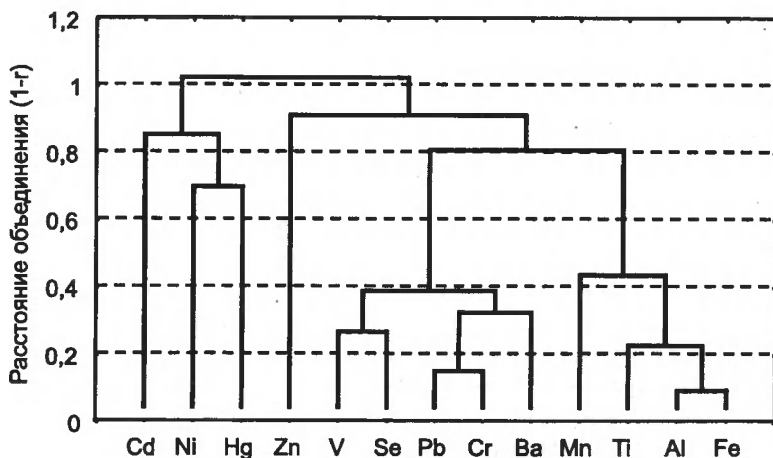


Рис. 8.6. Пример кластерного анализа концентраций следовых элементов в эпифитном лишайнике (*Parmelia caperata*) из урбанизированного района Италии

селену, кадмию, цинку, ванадию и другим элементам, содержание ртути в лишайниках может зависеть от вклада дальнего атмосферного переноса.

В городской среде свинец, бром, барий, цинк, хром, медь и другие элементы четко индицируют загрязнение от транспорта и частично связаны с истиранием шин и тормозных систем. Однако, как показано на рисунке 8.7, загрязнение воздуха в Сиене характеризуется высокими концентрациями алюминия, железа и других литофильных элементов, вероятно, из-за поступления с поверхности частиц, в том числе почвенных. Нормированные к концентрациям алюминия концентрации свинца, цинка, меди, бария, хрома и железа в талломах *P.caperata* действительно показали высокие коэффициенты обогащения (до 47) и были тесно связаны с элементным составом поверхностной почвы той же городской среды (проанализированной с использованием тех же методов, что и пробы лишайников). Применение к этим данным факторного анализа показало, что в этой среде небольшого города движение транспорта играет выдающуюся роль, выделяя элементы сжигания топлива (свинец и барий), продукты изнашивания шин, тормозов, моторов и других частей транспортных средств (цинк, медь и хром), а также поднимая частицы почвы и уличной пыли (например, железо, алюминий и свинец) [106]. В более крупных городах выбросы следовых элементов мобильными и стационарными источниками (например, сжигание отходов и осадков из сточ-

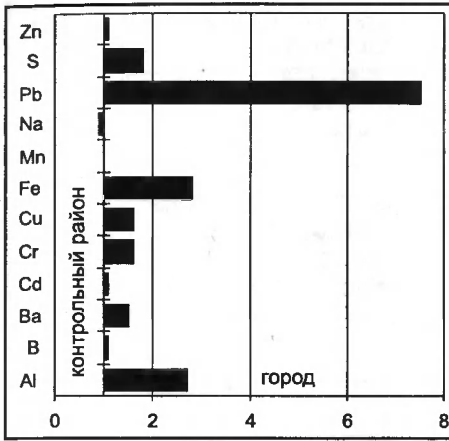


Рис. 8.7. Количественное соотношение концентраций элементов в *Parmelia caperata*, собранной в небольшом городе (Сиена, Италия) и контрольном районе в Тоскане, по данным [105]

ных вод, производство электроэнергии, работа промышленных предприятий) могут также быть идентифицированы и усложнить схему выпадения следовых элементов по сравнению с рассмотренным примером (см. также главу 3).

На рисунке 8.8. показаны средние концентрации следовых элементов в эпифитных лишайниках из городов (с населением в 60–250 тыс. человек) фоновых районов северной, центральной и южной Италии. Из рисунка следует, что свинец все еще является основным металлом-поллютантом в итальянских городах, несмотря на то, что содержание свинца в бензине в Италии с 1991 года было снижено, и процент машин, использующих не содержащее свинца топливо, увеличивается с 1992 года. Однако свинец имеет длительное время пребывания в городской почве и домашней пыли, хотя существуют доказательства снижения концентраций свинца в воздухе в итальянских городах [107]. Значительно ниже концентрации ртути, свинца и кадмия в лишайниках из сельскохозяйственных районов южной Италии, что свидетельствует, вероятно, о том, что эти слабо индустриализированные районы менее подвержены действию дальнего атмосферного переноса следовых элементов, чем отдаленные районы центральной и северной Италии. Из всех проанализированных элементов только железо (следствие загрязнения образцов почвой) и медь (возможно, от сельскохозяйственной деятельности) выделены как повсеместные загрязнители южной Италии.

Сравнение результатов региональных исследований выпадения следовых элементов и разных методов идентификации их источников затруднено различиями в способах отбора проб и в аналитических процедурах. Данные о лишайниках из Италии, например, относятся

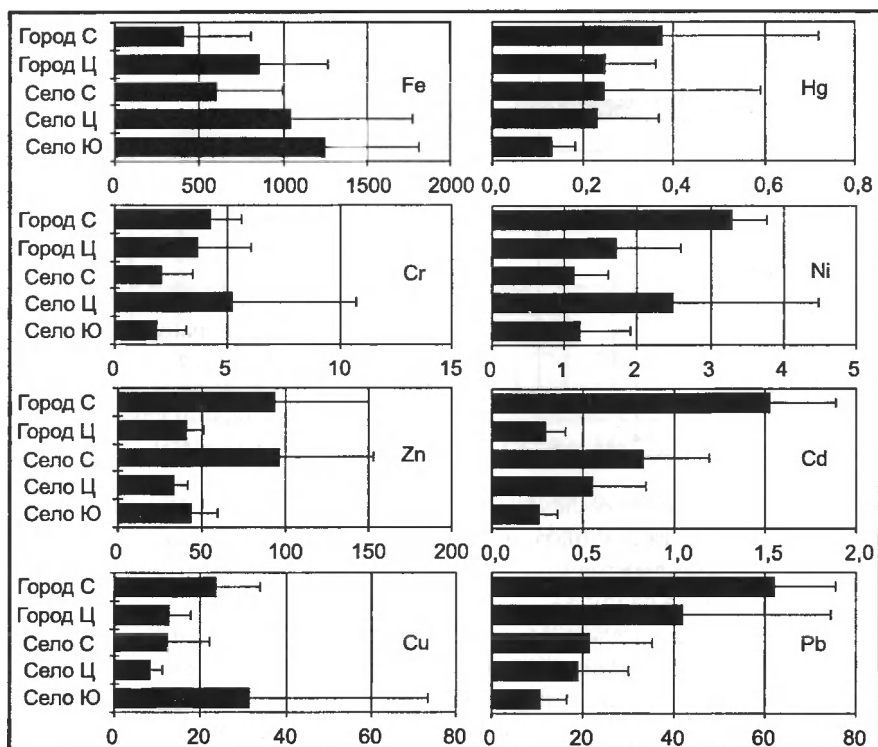


Рис. 8.8. Типичные средние концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса) в эпифитных лишайниках из городских, промышленных и сельских районов северной (С), центральной (Ц) и южной (Ю) Италии, по данным [106]

к внешней (3–4 мм) зоне талломов, в то время как при других исследованиях не указывается возраст проанализированных образцов. В центральной и северной Италии средние концентрации меди и особенно свинца значительно выше, чем в Швейцарии или Нидерландах, возможно, вследствие того, что не содержащий свинец бензин используется в Италии позже, чем в других странах (рис. 8.9). Средние данные по Нидерландам показывают, напротив, более высокие концентрации в лишайниках мышьяка и никеля, происходящих, вероятно, в результате выбросов от выплавки цинка и высокотемпературных процессов [54].

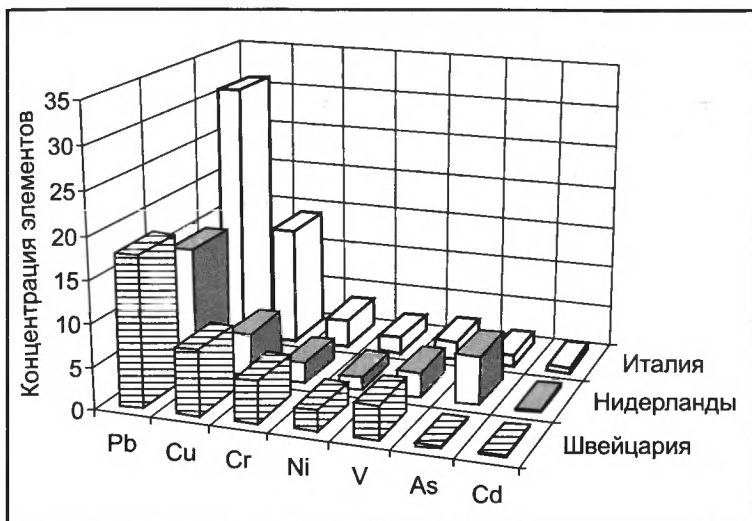


Рис. 8.9. Средние концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса) в эпифитных лишайниках, полученные в результате широкомасштабных исследований в Италии, Швейцарии и Нидерландах, по данным [10, 11, 32]

Заключение

Лишайники являются одним из наиболее надежных биомониторов следовых элементов в воздухе. В городах и промышленных районах изучение лишайников является полезным дополнением к системам инструментального мониторинга. В широкомасштабных исследованиях или в отдаленных районах – это один из немногих методов, с помощью которых можно определить рисунки распределения следовых элементов. По существу, без анализа лишайников, с использованием только инструментальных методов, было бы невозможно обеспечить пространственно-временную репрезентативность измерений выпадения следовых элементов.

В этой главе приведен исчерпывающий обзор имеющейся в настоящее время информации для планирования эффективных работ по биомониторингу с использованием лишайников. Однако необходимо подчеркнуть, что предыдущие исследователи пренебрегали влиянием возраста талломов. Очевидно, что отбор и анализ талломов (или частей талломов), имеющих одинаковое время экспозиции, является первой ступенью, необходимой для улучшения и стандартизации лишайномониторинга следовых элементов. Кроме того, необходимы

дальнейшие полевые и лабораторные исследования для полного понимания процессов поглощения элементов, их интра- и экстрацеллюлярной локализации и времени пребывания внутри таллома. Для улучшения надежности и предикативности лишайников как количественных биомониторов требуется также лучшее знание возможностей частичного растворения уловленных частиц и перераспределения элементов на экстрацеллюлярных обменных центрах, их высвобождения или включения в биогенные оксалаты.

Литература

1. Grindon LH. The Manchester Flora. London: White, 1859.
2. Nylander W. Les lichens du Jardin du Luxembourg. Boll Soc Bot Fr 1866; 13:364-372.
3. Hawksworth DL, Rose F. Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens. Nature 1970; 227:14-148.
4. Ferry BW, Baddeley MS, Hawksworth DL, eds. Air Pollution and Lichens. London: Athlone Press, 1973.
5. Liebendörfer L, Herzig R, Urech M. Evaluation und kalibrierung der Schweizer Flechten- indikationsmethode mit wichtigen Luftschadstoffen. Staub-Reinhaltung der Luft 1988; 48:233-238.
6. Nimis PL, Castello M, Perotti M. Lichens as biomonitors of sulphur dioxide pollution in La Spezia (northern Italy). Lichenologist 1990; 22:333-344.
7. Richardson DHS. Pollution Monitoring with Lichens. Slough: Richmond Publ., 1993
8. Garty J, Kauppi M, Kauppi A. Differential responses of certain lichen species to sulfur-containing solutions under acidic conditions as expressed by the production of stress-ethylene. Environ Res 1995; 69:132-143.
9. Brown DH. Physiological and biochemical assessment of environmental stress in bryophytes and lichens. In: Munawar M, Hänninen O, Roy S et al, eds. Bioindicators of Environmental Health. Amsterdam: SPB Academic Publ., 1995.
10. Herzig R, Liebendörfer L, Urech M et al. Passive biomonitoring with lichens as a part of an integrated biological measuring system for monitoring air pollution in Switzerland. Intern J Environ Anal Chem 1989; 35:43-57.
11. Bargagli R, Gasparo D, Lazzarin G et al. Lichens as indicators and monitors of atmospheric pollutants in NE Italy: Preliminary data on the integrated testing system. Bot Chronika 1991; 10:977-982.
12. Smith FB, Clark MJ. Radionuclide deposition from the Chernobyl cloud. Nature 1986; 322:690-691.
13. Davies FBM, Notcutt G. Accumulation of fluoride by lichens in the vicinity of Etna Volcano. Water Air Soil Pollut 1988; 42:365-371.
14. Bacci E, Calamari D, Gaggi C et al. Chlorinated hydrocarbons in lichen and moss samples from the Antarctic Peninsula. Chemosphere 1986; 15:747-754.
15. Muir CG, Segstro MD, Welbourn PM et al. Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the upper Great Lakes region of Ontario. Environ Sci Technol 1993; 27:1201-1210.

16. Hale ME. The Biology of Lichens. London: Edward Arnold, 1983.
17. Seaward MRD, ed. Lichen Ecology. London: Academic Press, 1977.
18. Brown DH, ed. Lichen Physiology and Cell Biology. New York: Plenum Press, 1985.
19. Kershaw KA. Physiological Ecology of Lichens. Cambridge: CUP, 1985.
20. Galun M, ed. Handbook of Lichenology. Boca Raton: CRC Press, 1988.
21. Nieboer E, Richardson DHS. Lichens as monitors of atmospheric deposition. In: Eisenreich SJ, ed. Atmospheric Pollutants and Natural Waters. Ann Arbor: Ann Arbor Sci., 1981:339-388.
22. Brown DH, Brown RM. Mineral cycling and lichens: the physiological basis. *Lichenologist* 1991; 23:293-307.
23. Tyler G. Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens. *Water Air Soil Pollut* 1989; 47:321-333.
24. Jones D, Wilson MJ, Laundon JR. Observation on the location and form of lead in *Stereocaulon vesuvianum*. *Lichenologist* 1982; 14:281-286.
25. Olmez I, Cetin Gulovali M, Gordon GE. Trace element concentrations in lichen near a coal-fired power plant. *Atmos Environ* 1985; 19:1663-1669.
26. Garty J, Galun M, Kessel M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus. *New Phytol* 1979; 82:159-168.
27. Beckett PJ, Boileau LJR, Padovan D et al. Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada. Part 2: Distance dependent uranium and lead accumulation pattern. *Environ Pollut* 1982; 4:91-107.
28. Looney JHH, Kershaw KA, Nieboer et al. The distribution of uranium and companion elements in lichen peat associated with undisturbed deposits in the Canadian Arctic. In: Brown DH, ed. Lichen Physiology and Cell Biology. New York: Plenum Press, 1985:193-209.
29. Schwartzman D, Kasim M, Stieff L et al. Quantitative monitoring of airborne lead pollution by a foliose lichen. *Water Air Soil Pollut* 1987; 32:363-378.
30. Hale ME, Lawrey JD. Annual rate of lead accumulation in the lichen *Pseudoparmelia baltimorensis*. *Bryologist* 1985; 88:5-7.
31. Bargagli R, Iosco FP, D'Amato ML. Zonation of trace metal accumulation in three species of epiphytic lichens belonging to the genus *Parmelia*. *Cryptogamie Bryol Lichénol* 1987; 8:331-337.
32. Sloof JE. Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants. *Atmos Environ* 1995; 29:11-20.
33. Folkesson L. Deterioration of the moss and lichen vegetation in a forest polluted by heavy metals. *Ambio* 1984; 13:37-39.
34. Rao DN, Robitaille G, Le Blanc F. Influence of heavy metal pollution on lichens and bryophytes. *J Hattori Bot Lab* 1997; 42:213-239.
35. Brown DH, Beckett RP. Uptake and effect of cations on lichen metabolism. *Lichenologist* 1984; 16:173-188.
36. Lange OL, Ziegler H. Der schwermetallgehalt von flechten aus dem *Acrosporetum sinopicae* auf erzschlackenhalden des Harzes. *Mitt flor-soz Arb Gemein* 1963; 10:156-183.

37. Purvis OW, Elix JA, Broomhead JA et al. The occurrence of copper-norstictic acid in lichens from cupriferous substrata. *Lichenologist* 1987; 19:193-203.
38. Buck GW, Brown DH. The effect of desiccation on cation location in lichens. *Ann Bot* 1979; 44:265-277.
39. Laaksovirta KH, Olkkonen H, Alakuijala P. Observations on the lead content of lichen and bark adjacent to a highway in Southern Finland. *Environ Pollut* 1977; 11:247-255.
40. Pilegaard K, Rasmussen L, Gydesen H. Atmospheric background deposition of heavy metals in Denmark monitored by epiphytic cryptogams. *J Appl Ecol* 1979; 16:843-853.
41. Folkesson L. Interspecies calibration of heavy-metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements. *Water Air Soil Pollut* 1979; 11:253-260.
42. Farkas E, Lökös L, Verseghe K. Lichens as indicators of air pollution in the Budapest agglomeration. I. Air pollution map based on floristic data and heavy metal concentration measurements. *Acta Bot Hung* 1985; 31:45-68.
43. Gailey FAY, Smith GH, Rintoul LJ et al. Metal deposition patterns in central Scotland, as determined by lichen transplants. *Environ Monit Assess* 1985; 5:291-309.
44. Král R, Krýzová L, Liška J. Background concentrations of lead and cadmium in the lichen *Hypogymnia physodes* at different altitudes. *Sci Total Environ* 1989; 84:201-209.
45. Kansanen PH, Venetvaara J. Comparison of biological collectors of airborne heavy metals near ferrochrome and steel works. *Water Air Soil Pollut* 1991; 60:337-359.
46. Pfeiffer HN, Barclay-Estrup P. The use of a single lichen species, *Hypogymnia physodes*, as an indicator of air quality in north-western Ontario. *Bryologist* 1992; 95:38-41.
47. Halonen P, Hyvärinen M, Kauppi M. Emission related and repeated monitoring of element concentrations in the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* in a coastal area, W Finland. *Ann Bot Fennici* 1993; 30:251-261.
48. Bennet JP. Abnormal chemical element concentrations in lichens of Isle Royale National Park. *Environ Exper Bot* 1995; 35:259-277.
49. Sawidis T, Chettri MK, Zachariadis GA et al. Heavy metal bioaccumulation in lichens from Macedonia in northern Greece. *Toxicol Environ Chem* 1995; 50:157-166.
50. De Bruin M, Hackenitz E. Trace element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate. *Environ Pollut* 1986; 11:153-160.
51. Bargagli R. Determination of metal deposition patterns by epiphytic lichens. *Toxicol Environ Chem* 1989; 18:249-256.
52. Gough LP, Severson RC, Jackson LL. Determining baseline element composition of lichens. I. *Parmelia sulcata* at Theodore Roosevelt National Park, North Dakota. *Water Air Soil Pollut* 1988; 38:157-167.
53. Bargagli R. Assessment of metal air pollution by epiphytic lichens: the incidence of crustal materials and of the possible uptake from substrate barks. *Studia Geobot* 1990; 10:97-103.

54. Sloof JE, Wolterbeek HTh. National trace-element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist* 1991; 23:139-165.
55. Quevauviller P, Van Renterghem D, Muntau H et al. Intercomparison to improve the quality of trace element determination in lichens. *Inter J Environ Chem* 1993; 53:233-242.
56. Herzig R. Multi-residue analysis with passive biomonitoring: a new approach for volatile multi-element contents, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons with lichens in Switzerland and the principality of Liechtenstein. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:285-238.
57. Schutte JA. Chromium in two corticolous lichens from Ohio and West Virginia. *Bryologist* 1977; 80:279-283.
58. Dereulle S, Petit PJX. Preliminary studies on the net photosynthesis and respiration responses of some lichens to automobile pollution. *Cryptogamie Bryol Lichénol* 1983; 4:269-278.
59. Bargagli R, D'Amato ML, Iosco FP. Lichen biomonitoring of metals in the San Rossore Park: contrast with previous pine needles data. *Environ Monit Assess* 1987; 9:285-294.
60. Saeki M, Kunii K, Seki T et al. A lichen (*Parmelia conspersa*) surviving with elevated concentrations of lead and copper in the center of Sendai city. *Bull Environ Contam Toxicol* 1975; 14:726-730.
61. Nimis PL, Castello M, Perotti M. Lichens as bioindicators of heavy metal pollution: a case study at La Spezia (N Italy). In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:265-284.
62. Loppi S, Ancora S, Bargagli R. Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate. *Environ Monit Assess* 1997; 45:81-88.
63. Saeki M, Kunii K, Seki T et al. Metal burden of urban lichens. *Environ Res* 1977; 13:256-266.
64. Johnsen I, Pilegaard K, Nymand E. Heavy metal uptake in transplanted and in site yarrow (*Achillea millefolium*) and epiphytic cryptogams at rural, urban and industrial localities in Denmark. *Environ Monit Assess* 1983; 3:13-22.
65. Caniglia G, Calliari I, Celin L et al. Metal determination by EDXRF in lichens. A contribution to pollutant monitoring. In: Schrauzer GN, ed. *Biological Trace Element Research*. New York: Humana Press, 1994:213-221.
66. Solberg Y, Selmer-Olssen AR. Studies on the chemistry of lichens and mosses. XVII. Mercury content of several lichen and moss species collected in Norway. *Bryologist* 1978; 81:144-149.
67. Heliotis FD, Karandinos MG, Whiton JC. Air pollution and the decline of the fir forest in Parnis National Park, near Athens, Greece. *Environ Pollut* 1988; 13:29-40.
68. Garty J, Ammann K. The amounts of Ni, Cr, Pb, Cu, Fe and Mn in some lichens growing in Switzerland. *Environ Exp Botany* 1987; 27:127-138.
69. Tomassini FD, Puckett KJ, Nieboer E et al. Determination of copper, iron, nickel and sulphur by X-ray fluorescence in lichens from the Mackenzie Valley,

Northwest Territories, and the Sudbury District, Ontario. *Can J Bot* 1976; 54:1561-1603.

70. Seaward MRD, Bylinska EA, Goyal R. Heavy metal content of *Umbilicaria* species from the Sudety region of SW Poland. *Oikos* 1981; 36:107-113.

71. Bargagli R, Battisti E, Focardi S et al. Preliminary data on environmental distribution of mercury in northern Victoria Land, Antarctica. *Antarct Sci* 1993; 5:3-8.

72. Lounamaa KJ. Studies on the content of iron, manganese and zinc in macrolichens. *Ann Bot Fennici* 1965; 2:127-137.

73. Pakarinen P. Mineral accumulation in bog lichens. In: Brown DH, ed. *Lichen Physiology and Cell Biology*. New York: Plenum Press, 1985:185-192.

74. Garty J, Fuchs C. Heavy metals in the lichen *Ramalina duriaei* transplanted in biomonitoring stations. *Water Air Soil Pollut* 1982; 17:175-183.

75. Garty J. The amount of heavy metals in some lichens of the Negev Desert. *Environ Pollut* 1985; 10:287-300.

76. Baker TG, Attiwill PM. Fluxes of elements in rain passing through forest canopies in south-eastern Australia. *Biogeochemistry* 1987; 4:27-39.

77. Tuba Z, Csintalan Z, Nagy Z et al. Sampling of terricolous lichen and moss species for trace element analysis, with special reference to bioindicator air pollution. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Element Monitoring*. Weinheim: VCH, 1994:415-434.

78. Quevauviller P, Herzig R, Muntau H. Certified reference material of lichen (CRM 482) for the quality control of trace element biomonitoring. *Sci Total Environ* 1996; 187:143-152.

79. Bargagli R, Battisti E, Cardaioli E et al. La deposizione atmosferica di elementi in tracce in Italia. Prime rivelazioni mediante i muschi. *Inquinamento* 1994; 2:48-58.

80. Zechmeister HG. Correlation between altitude and heavy metal deposition in the Alps. *Environ Pollut* 1995; 89:73-80.

81. Prussia CM, Killingbeck KT. Concentrations of ten elements in two common foliose lichens: leachability, seasonality and the influence of rock and tree bark substrates. *Bryologist* 1991; 94:135-142.

82. Goyal R, Seaward MRD. Metal uptake in terricolous lichens. III. Translocation in the thallus of *Peltigera canina*. *New Phyt* 1982; 90:85-98.

83. Brown DH. Lichen mineral studies. Currently clarified or confused? *Symbiosis* 1991; 11:207-223.

84. Kabata-Pendias A, Galczynska B, Dudka S. Baseline zinc content of soils and plants in Poland. *Environ Geochem Health* 1989; 11:19-24.

85. Kovacs-Lang E, Verseghy K. Seasonal changes in the K and C content of terricolous xerophyton lichen species and their soils. *Acta Agron Acad Sci Hung* 1974; 23:325-333.

86. de Bruin M, Hackenitz E. Trace element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate. *Environ Pollut* 1986; 11:153-160.

87. Sloof JE, Wolterbeek BTH. Substrate influence on epiphytic lichens. *Environ Monit Assess* 1993; 25:225-234.

88. Pilegaard K. Heavy metals in bulk precipitation and transplanted *Hypogymnia physodes* and *Dicranoweisia cirrata* in the vicinity of a Danish steelworks. *Water Air Soil Pollut* 1979; 11:77-91.

89. Vestergaard NK, Stephansen V, Rasmussen L. Airborne heavy metal pollution in the environment of a Danish steel plant. *Water Air Soil Pollut* 1986; 27:363-377.

90. Holsen TH, Noll KE. Dry deposition and atmospheric particles: application of current models to ambient data. *Environ Sci Technol* 1992; 26:1807-1814.

91. Bargagli R. Mercury emission in an abandoned mining area: assessment by epiphytic lichens. In: Cheremisinoff PN, ed. *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. Vol 4. Hazardous Waste Containment and Treatment. Houston: Gulf Publ., 1990:613-640.

92. Ferrara R, Maserti BE, Bargagli R. Mercury in the atmosphere and in lichens in a region affected by a geochemical anomaly. *Environ Technol Lett* 1988; 9:689-694.

93. Deruelle S. L'utilisation des lichens pour la détection et l'estimation de la pollution par le plomb. *Bull Ecol* 1984; 15:1-6.

94. Showman RE, Hendricks JC. Trace element content of *Flavoparmelia caperata* (L.) Hale due to industrial emissions. *JAPCA* 1989; 39:317-320.

95. Walther DA, Ramelov GJ, Beck JN et al. Temporal changes in metal levels of the lichens *Parmotrema praesorediosum* and *Ramalina stenospora*, southwest Louisiana. *Water Air Soil Pollut* 1990; 53:189-200.

96. Steinnes E, Krog H. Mercury, arsenic and selenium fall out from an industrial complex studied by means of lichen transplants. *Oikos* 1977; 28:160-164.

97. Gailey FAY, Lloyd OLL. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 1. The effects of sample size on metal concentrations. *Environ Pollut* 1986; 12:41-59.

98. Garty J, Hagemeyer J. Heavy metals in the lichen *Ramalina duriaei* transplanted at biomonitoring stations in the region of a coal-fired power plant in Israel after 3 years of operation. *Water Air Soil Pollut* 1988; 38:311-323.

99. Gailey FAY, Lloyd OLL. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 2. The effects of length of exposure on metal concentrations. *Environ Pollut* 1986; 12:61-74.

100. Garty J, Karary Y, Harel J. The impact of air pollution on the integrity of cell membranes and chlorophyll in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Bagl. transplanted to industrial sites in Israel. *Arch Environ Contam Toxicol* 1993; 24:455-460.

101. Martin H, Coughtrey P. *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution*. London: Applied Sci Publ., 1982.

102. Gasparo D, Castello M, Bargagli R. Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico tramite licheni. Studio presso un inceneritore (Macerata). *Studia Geobot* 1989; 9:153-250.

103. Puckett KJ, Finegan EJ. An analysis of the element contents of lichens from the Northwest Territories, Canada. *Can J Bot* 1980; 58:2073-2089.

104. Pilegaard K. Biological monitoring of airborne deposition within and around the Ilimaussaq intrusion, Southwest Greenland. *Bioscience* 1987; 24:1-28.

105. Monaci F, Bargagli R. Barium and other trace elements as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Pollut* 1997; 100:89-98.

106. Bargagli R, Nimis PL, Monaci F. Lichen biomonitoring of trace element deposition in urban, industrial and reference areas of Italy. *J Trace Elements Med Biol* 1997; 11:86-89.

107. Bargagli R, Barghigiani C. Lichen biomonitoring of mercury emission and deposition in mining, geothermal and volcanic areas of Italy. *Environ Monit Assess* 1991; 16:265-275.

МХИ КАК ПАССИВНЫЕ И АКТИВНЫЕ БИОМОНИТОРЫ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Введение

Лишайники и мхи – две совершенно не связанные между собой группы криптогамных организмов, но они имеют ряд общих черт. И те, и другие встречаются практически во всех наземных экосистемах и благодаря способности выдерживать длительные периоды засухи могут заселять даже районы с экстремальными условиями среды. Лишайники и мхи не имеют корневых систем или защитных восковых кутикул и растут на протяжении довольно длительного времени. Их питание во многом зависит от атмосферных осадков, и потому их элементный состав в обобщенном виде отражает состав элементов в атмосфере, находящихся в газообразном или растворенном состоянии или в виде твердых частиц.

Мхи и лишайники на протяжении более 20 лет широко использовались для изучения выпадения радиоактивных осадков и химических элементов в локальном, национальном и континентальном масштабах. Однако в большинстве подобных исследований рассматривались лишь общие концентрации поллютантов в непромытых образцах без учета относительного вклада твердых и растворенных форм элементов и их локализации: интра-, интер- или экстрацеллюлярной. Эти данные очень полезны особенно потому, что при биомониторинге необходимо точно интерпретировать результаты и давать недвусмысленную информацию о природе и относительном содержании персистентных поллютантов в окружающей среде. Таким образом, понимание экофизиологических особенностей мохообразных имеет существенное значение при выборе подходящего вида-монитора, а также позволяет напрямую интерпретировать результаты биомониторинга.

Как и в случае с грибами и лишайниками, значение мхов как биомониторов следовых элементов объясняется в основном высокой емкостью их катионного обмена. В предыдущей главе были обсуждены процессы интер- и интрацеллюлярного поглощения растворимых

катионов. Но в отличие от криптогамных растений, рассмотренных ранее, мхи обладают морфологическими особенностями, идеально подходящими для улавливания атмосферных частиц, и ряд видов даже может выжить в сильно загрязненной и запыленной среде.

Кроме того, по сравнению с эпифитными лишайниками преимущество некоторых видов мхов (например, *Hylocomium splendens*) заключается в том, что можно определить возраст их побегов. Более того, поскольку в более старых тканях мхов концентрация элементов часто выше, чем в молодых, недавно сформировавшихся тканях, было выдвинуто предположение о том, что мхи могут дать хронологическую информацию об атмосферном выпадении следовых элементов за рассматриваемый период, накапливая и интегрируя элементы в своих тканях. В этой главе будет рассмотрено обоснованность данного предположения на основе имеющейся информацией о поглощении элементов, их перераспределении в тканях мхов и потере. Кроме того, хорошо известно, что керны торфа, взятые на сфагновых болотах, широко использовались для реконструкции исторической информации об атмосферном выпадении элементов. Действительно такие омбротрофные верховые болота, в которых находящиеся на поверхности слои торфа могут быть гидрологически изолированы от влияния локальных грунтовых и поверхностных вод, получают питание почти исключительно из атмосферных осадков и могут быть идеальными биомониторами атмосферного загрязнения. Ниже мы обсудим достоверность информации об изменении концентраций металлов как функции глубины торфяного профиля и возможности определять скорость выпадения тяжелых металлов в течение определенного периода времени.

Мхи не только успешно использовались для долговременного и широкомасштабного пассивного биомониторинга выпадения следовых элементов, они также имеют высокий потенциал для активного мониторинга. Также будет рассмотрена надежность данных, полученных методом «moss bags», для оценки кратковременных изменений загрязнения вокруг источников эмиссии.

Для выявления общих закономерностей и трендов выпадения следовых элементов из антропогенных источников особое значение придается выбору процедур, дифференцирующих вклад источников, отличных от атмосферного загрязнения (например, загрязнение мхов частицами почвы или брызгами соленой воды у моря). Важно также различать элементы, поступающие от локальных точечных источников, и те, что переносятся на большие расстояния в атмосфере.

Экофизиология мхов и их устойчивость к металлам

Мохообразные уникальны среди наземных растений тем, что гаплоидный гаметофит является более длительной и фотосинтетически активной стадией их жизненного цикла. Диплоидный спорофит всегда короткоживущий и образует споры только один раз, в то время как гаметофит многих видов мхов может образовывать спорофиты много раз. Более того, большинство видов мхов может размножаться бесполом путем от гаметофита: либо образуя вегетативные диаспоры, либо фрагментами побегов и даже листьев. Однако в пределах этой основной закономерности между разными видами имеются огромные различия, и их определенные характеристики следует учитывать при выборе вида-монитора или при интерпретации результатов анализа следовых элементов. Очень важно учитывать экофизиологические характеристики мхов и присущие виду особенности водного обмена. Безусловно, прочие аспекты (например, численность, экологическая пригодность, устойчивость к распространенным поллютантам и т.д.) также очень важны для успешного выбора мха-биомонитора (см. главу 5).

Мхи более или менее пойкилогидричны (т.е. не имеют корней и внутренних механизмов запасаания воды) и потому в основном зависят от внешнего поглощения и задержания влаги. Более того, свободная вода имеет также существенное значение для транспорта спермы к яйцеклетке, независимо от того, однодомны или двудомны гаметофиты. Следовательно, наличие воды считается главным фактором отбора анатомических и морфологических особенностей мхов, включая папиллозность клеток и наличие проводящих тканей (т.е. оно обуславливает изменчивость вдоль градиента между эндогидридными и эктогидридными видами) [1, 2]. Крайне эктогидридные виды, которые не имеют внутренних проводящих тканей, поглощают воду и ионы всей поверхностью и легко теряют воду в сухую погоду. Такие мхи, вероятно, имеют небольшую способность поглощать воду из субстрата или не обладают ею вообще, и когда вода доступна лишь в короткие периоды времени, гаметофит может быть эфемерным, тогда как во влажной среде он может существовать сотни (или даже тысячи) лет. Более того, некоторые виды, произрастающие в периодически засушливых местообитаниях, имеют периоды пониженной метаболической активности и периоды интенсивного поглощения воды и минеральных веществ. Они также могут без существенных повреждений переносить длительные периоды в воздушно-сухом состоянии. Эндогидридные виды мхов с дифференцированными внутренними проводящими тканями, напротив, менее подвержены влиянию

подобных условий, а наличие кутикулоподобного слоя часто затрудняет поглощение воды и элементов с поверхности листа.

Для получения информации о поведении ряда элементов в эндогидридном мхе *Polytrichum formosum* на протяжении вегетационного периода и для проверки его пригодности в качестве пассивного биомонитора с 1985 по 1987 год с интервалом в две недели были собраны образцы мха в относительно незагрязненных лесах Германии [3]. За исключением калия, магния и цинка, концентрации всех проанализированных элементов непрерывно существенно колебались (>30%) в течение вегетационного периода. Например, наибольшие сезонные колебания (≈80%) алюминия, железа, хрома, свинца и титана совпадали с зимним максимумом и летним минимумом. Концентрации бария, кальция, кадмия, меди и стронция колебались в меньшей степени (50%), но с аналогичными сезонными трендами. Уменьшение концентрации элементов летом было объяснено «эффектом растворения», который имеет место при увеличении биомассы мха весной. На основе этих результатов, а также после открытия того факта, что относительная биологическая вариабельность концентраций отдельного элемента в пределах дерновины мха гораздо ниже изменчивости, вызванной сезонными изменениями, Б. Маркерт и В. Векерт [3] отказались от использования эндогидридного вида *Polytrichum formosum* для пассивного биомониторинга следовых элементов. В случае необходимости его использования они порекомендовали для получения сравнимых результатов собирать образцы в конце сентября. Исследования с использованием эктогидридного мха (*Dicranella heteromalla*) из сходных местообитаний в Германии, напротив, не показали существенных сезонных колебаний концентраций следовых элементов, что позволяет, таким образом, предположить, что эктогидридные виды более пригодны для биомониторинга [4].

У эндогидридных мхов транспорт растворимых элементов преимущественно внутренний, зависящий от транспирации, но во влажных условиях элементы могут перемещаться и с каплями по поверхности мхов. Таким образом, характер их минерального питания более похож на минеральный обмен высших растений, чем эктогидридных мхов. Кроме того, в связи с наличием дифференцированной внутренней проводящей системы маловероятно, что эндогидридные мхи пригодны для ретроспективного биомониторинга с использованием анализа различных сегментов побегов, поскольку было показано, например, что металлы могут перемещаться по длине их гаметофоров [5].

В целом, водный баланс играет существенную роль в поглощении элементов и их перераспределении в тканях мхов, поскольку он является мощным ионообменником. За исключением нерастворимых

частиц, элементы, поступившие в виде катионов, обратимо связываются с анионными центрами клеточной стенки и внешней поверхности плазматической мембраны или встраиваются между клетками. Как отмечалось в предыдущей главе, катионы, поступающие в более высоких концентрациях или имеющие более высокое сродство к обменным центрам, могут быстро замещать ранее связанные катионы на внешней поверхности клетки. Это основа метода последовательной экстракции, при которой никель используется для замещения кальция, цинка, магния и кадмия, а свинец для эффективного замещения меди [6]. Элементы, связанные с частицами, довольно стабильны, но дождь может вызвать замещение, поглощение или потерю элементов, связанных с клеточной стенкой. Действительно, полевые и лабораторные эксперименты, в которых использовались существующие в природе концентрации следовых элементов, показали, что равновесие между поглощением и потерей элемента может быть достигнуто в течение нескольких часов. Более того, в то время как никель и цинк довольно мобильны, элементы с очень высоким сродством к обменным центрам клеточной стенки (например, медь и особенно свинец) не перемещаются. Однако результаты изучения внутриклеточного поглощения показали, что элементы типа свинца и цинка, изначально связанные с экстрацеллюлярными обменными центрами, могут перемещаться в клетки мхов и что поглощение кадмия может быть конкурентно ингибировано кальцием [7].

Чувствительность мохообразных к металлам была изучена в нескольких лабораторных экспериментах. В результате была выявлена прямая линейная зависимость между падением скорости фотосинтеза и внутриклеточной концентрацией металлов, например, кадмия [8]. Токсические эффекты поглощенных элементов были также скоррелированы с замедлением скорости роста, изменениями в содержании хлорофилла или интенсивностью дыхания мхов. Также рассматривалось изменение концентраций углеводов и липидов у мхов, подверженных влиянию токсичных элементов [9]. Напротив, имеется очень мало информации о чувствительности мхов, произрастающих в естественной среде, к загрязнению металлами.

Клеточные стенки мхов довольно эффективно связывают катионы, но лабораторные и полевые эксперименты показали наличие других механизмов устойчивости элементов. Действительно, из-за предпочтения субстратов с высоким содержанием меди некоторые роды мхов получили название «медных мхов», а прочие виды, способные окислять сульфиды, могут также выживать в чрезвычайно кислых условиях. На основе изучения эктогидридных мхов, произрастающих на отвалах, было сделано заключение о том, что они,

вероятно, остаются здоровыми, потому что во время летней засухи соли металлов, выделяющиеся из гаметофитов, образуют внешнюю корку, которая растворяется и удаляется последующими осадками. Неизвестен, однако, механизм образования этих солевых корок: либо это активное выделение солей, либо пассивные физические силы, поддерживаемые процессом эвапотранспирации [9, 10].

Устойчивость мхов к кислотности и металлам трудно объяснить общими механизмами. Например, *Funaria hygrometrica* чрезвычайно устойчива к SO_2 и может расти на рудниках, сильно загрязненных свинцом, цинком, медью и другими металлами. В этих условиях *F. hygrometrica* образует многочисленные спорофиты, хотя у мохообразных, произрастающих в загрязненной среде или в условиях стресса, обычно происходит задержка полового размножения. Согласно А. Бэзиле с соавторами [11], помимо поглощения металлов клеточной стенкой, одновременно существует много других свойств (например, внутриклеточная компартментализация металлов, высокая регенерационная способность и скорость прорастания спор, а также развития протонемы), которые обуславливают устойчивость этого вида мха в такой неблагоприятной среде. Кроме того, протонема *F. hygrometrica* под воздействием металлов претерпевает морфологические изменения, такие как развитие клеток коробочки или выводковых клеток. Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) было показано, что ни на одной стадии развития спорофита металлы не достигают верхней части ножки или спорогенной ткани коробочки [12]. Другим механизмом защиты репродуктивных тканей от токсичных металлов, вероятно, является связывание металлов в некоторых клетках, например, гидроидах гаметофита.

Виды мхов, используемых для пассивного биомониторинга

Устойчивость мхов к следовым элементам может варьировать в зависимости от вида, а также элемента. Следовательно, наиболее надежный подход к биомониторингу элементов должен включать предварительное исследование реакции мхов на рассматриваемые металлы в районе исследований. Однако со времен пионерной работы А. Рюлинга и Г. Тайлера [13] использование мхов для мониторинга атмосферных выпадений следовых элементов распространилось по всей Европе и Америке. Таким образом, из опыта биомониторинга последних трех десятилетий и интеркалибровочных исследований разных видов [13–24] в настоящий момент имеется информация относительно выбора подходящих видов мхов в разных типах окружающей среды.

В целом, для биомониторинга напочвенные бокоплодные мхи предпочтительнее, чем болотные (*Sphagnum*), эпифитные, и верхоплодные. Последние наименее информативны, поскольку они могут получать элементы из капиллярной воды, поднимающейся от субстрата. В странах северной Европы, например, биомониторинг с использованием мхов *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi* успешно проводился каждые пять лет. Оба вида обычны и широко распространены на кислых органических субстратах в лесах, верещатниках и открытых пространствах Северного полушария. *H. splendens* имеет двух-трехперистые стебли с четким разграничением между годичными побегами, что дает возможность легко определять возраст собранных образцов. Более того, имеются данные о содержании следовых элементов у этого вида с Аляски, из южной Гренландии и западного Шпицбергена [27]. Возможно также определять и отделять годичный прирост у видов *Sphagnum*, и содержание и состав элементов в некоторых видах этого рода, произрастающих на омбротрофных болотах, с успехом использовались для региональной оценки выпадений элементов в Скандинавии, северо-западной Европе и Северной Америке [27–30]. В более южных широтах Северного полушария, таких как центральная и южная Европа, *H. splendens* и *P. schreberi* часто произрастают в горных районах с бедными карбонатными почвами, но редки на равнинах, где, помимо широко распространенных *Hypnum cupressiforme* и *Scleropodium purum*, в качестве пассивных биомониторов следовых элементов использовались и некоторые другие виды мхов. На рис. 9.1 и в таблице 9.1 представлены виды, наиболее часто используемые в широкомасштабных исследованиях, а также в городской и промышленной среде [25–54].

Некоторые виды мхов являются космополитами или имеют циркумполярное распространение, и даже в удаленных местах, таких как Антарктика, эндемичных видов очень мало. Виды, поселившиеся в последледниковье в континентальной Антарктике, относятся в основном к родам *Bryum*, *Ceratodon* и *Sarconeurum*, тогда как в морской Антарктике встречаются многие другие космополитные или циркумполярные роды (например, *Pottia*, *Tayloria*, *Polytrichum*, *Drepanocladus*, *Brachythecium*) [31]. Более того, фоновые концентрации следовых элементов были определены в изолированных местах с использованием, например, *Bryum pseudotriquetrus* и *Sarconeurum glaciale* с севера земли Виктории [32] и *Acrocladium auriculatum*, собранного в отдаленной точке на юге Чили [33]. Таким образом, мхи дают возможность проведения широкомасштабного мониторинга.

В некоторых районах сбору образцов может препятствовать отсутствие выбранных видов мхов, но, вероятно, в таком случае можно

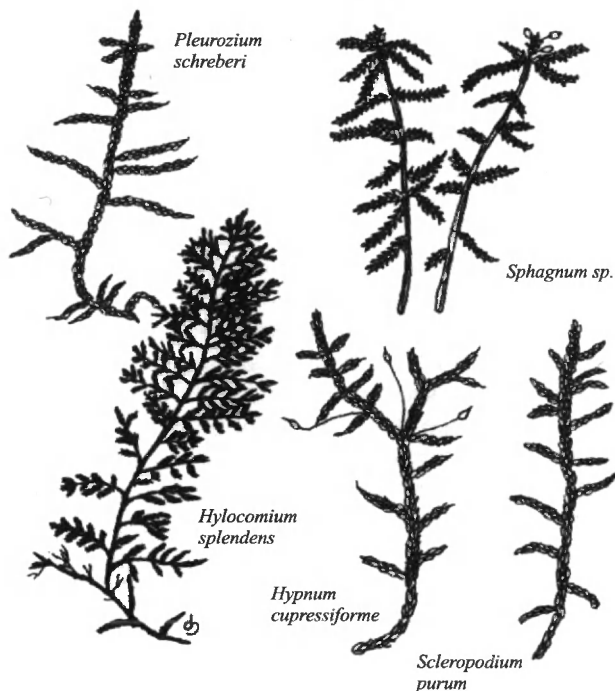


Рис. 9.1. Виды напочвенных мхов, наиболее часто используемые в качестве аккумулятивных мониторов следовых элементов

использовать несколько видов-мониторов. К сожалению, имеющиеся в наличии данные для межвидовой калибровки разных элементов при разных концентрациях довольно противоречивы. Исследования, проведенные в 80-х годах XX-го века на небольших территориях вокруг точечных источников следовых элементов, показали приемлемые межвидовые корреляции [14, 16]. Кроме того, при широкомасштабном исследовании было также обнаружено, что различия между концентрациями металлов в *H. splendens* и *P. schreberi* статистически незначимы [18]. Однако эти данные не подтверждаются результатами широкомасштабных межвидовых сравнений, проведенных в недавние годы. Например, в результате анализа состава элементов в *H. splendens* и *H. cupressiforme* из 45 точек в Швейцарии не был найден единый коэффициент пересчета [21]. Авторы работы отмечают, что корреляции между элементами в этих двух видах, возможно, не выявились из-за довольно высоких стандартных отклонений на разных этапах

Таблица 9.1.

Виды напочвенных мхов, часто используемые в качестве пассивных биоаккумуляторов микроэлементов в различных регионах мира

Вид мха	Регион	Источник
<i>Hylocomium splendens</i>	Скандинавия, Центральная Европа, Аляска, Канада, Гренландия, Шпицберген, США	13–27, 32, 35, 36, 39–41, 42, 48
<i>Pleurozium schreberi</i>	Канада, Центральная Европа	16, 23, 24, 35, 36, 41, 45, 48
<i>Hypnum cupressiforme</i>	Центральная и Южная Европа, Турция, Англия, Новая Зеландия	21, 23, 24, 32, 35, 39, 41, 42, 46, 47, 53
<i>Scleropodium purum</i>	Центральная и Южная Европа	23, 24, 32, 35, 39
<i>Brachythecium rutabulum</i>	Центральная Европа	23
<i>Ctenidium molluscum</i>	Центральная Европа	41
<i>Sphagnum</i> spp.	Канада, Скандинавия, горы Аппалачи (США)	28–30, 37, 38
<i>Polytrichum formosum</i>	Центральная Европа	4, 35, 44
<i>Tortula ruralis</i>	Центральная Европа	52
<i>Dicranum scoparium</i>	Канада	25
<i>Drepanocladus uncinatus</i>	Шпицберген	27
<i>Racomitrium lanuginosum</i>	Шпицберген, Исландия	27, 42
<i>Bryum pseudotriquetrum</i>	Антарктида	32
<i>Sarconeurum glaciale</i>	Антарктида	32
<i>Acrocladium auriculatum</i>	Юг Чили	49
<i>Leucobryum glaucum</i>	Дождевые леса Венесуэлы и Амазонки	50, 54
<i>Calymperes palisotii</i>	Г.Ибадан и сельские районы Нигерии	43
<i>Thuidium gratum</i>	Города Колумбии	34
<i>Tillandsia recurvata</i> (epiphytic)	Города Колумбии	34
<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>	Бремен (Германия)	51

анализа и небольшого диапазона концентраций большинства изучаемых элементов. Авторы предположили, что коэффициент пересчета можно было бы определить после уменьшения стандартного отклонения на отдельных этапах анализа, но сомнение относительно надежности использования межвидовых корреляций осталось.

Недавно в рамках проекта биомониторинга следовых элементов в Европе было проведено сравнение состава элементов в трех верхних сегментах *H. splendens* и в зеленых и буро-зеленых частях *P. schreberi*, *H. cupressiforme*, *S. purum* и *Brachythecium rutabulum* (примерно одного возраста), собранных по всей территории Голландии, Германии и Швейцарии. Концентрации элементов в этих видах мхов сравнивали

методом линейных корреляций, как невзвешенным, так и взвешенным подбором, с использованием весовых коэффициентов, основанных на данных о локальной изменчивости [23]. Для нескольких межвидовых сравнений взвешенные калибровки оказались удовлетворительными. Однако авторы пришли к выводу, что любое решение об использовании этих калибровочных коэффициентов должно основываться на уровнях неопределенности в калибровочных параметрах в связи с конкретной ситуацией. В целом, однако, использование калибровки для экстраполяции информации при широкомасштабных исследованиях, по-видимому, чрезвычайно ограничено.

Сбор и анализ образцов для пассивного биомониторинга

Сбор образцов

Важно, чтобы процедура пассивного биомониторинга следовых элементов с использованием мохообразных была стандартизована, и чтобы руководства для индивидуальных проектов обеспечивали четкую схему для мониторинга их выпадений. За последнее время все больше исследователей использует такие процедуры [13–17, 18–21, 23–26, 32–35]. Шаг сетки варьирует в зависимости от размеров и характеристик района исследований, целей биомониторинга и размеров финансирования (см. главу 5). В целом, при широкомасштабных исследованиях необходимо собрать как минимум 1,5 образца на 1000 км², хотя в маленьких странах (например, Дании) был принят меньший шаг сетки. Вместо жесткого использования сетки, точки сбора образцов можно располагать субъективно, особенно когда сетка не отражает изменчивости, вызванной экологическими факторами, или мало учитывает точки, для которых уже имеются данные об источниках эмиссии или выпадении элементов. Как правило, точки сбора проб мхов нужно выбирать там, где они не подвергаются влиянию осадков, проходящих через кроны деревьев. Таким образом, везде, где это возможно, мхи надо собирать с земли или поверхности гниющих пней в небольших просветах в лесах и посадках на расстоянии как минимум 5 м от ближайшего дерева. Эти рекомендации основаны на детальном исследовании, например, *H. cupressiforme* в Швейцарии. Пробы этого вида были собраны со стволов деревьев и пней в лесу и на близко расположенной вырубке. Было показано, что, помимо атмосферных выпадений, на концентрации следовых элементов во мхах и их изменчивость влияют осадки, проходящие через кроны деревьев и стекающие по стволам [55]. Концентрации элементов в

образцах эпифитных мхов часто были выше, чем в пробах с вырубки, а также более вариабельны. Поскольку биомониторинговые исследования требуют маленького стандартного отклонения в пределах точки сбора, то, следовательно, для выделения влияния атмосферных выпадений мхи обычно собирают на открытых местах. Очевидно, что в открытых верещатниках или на торфяниках следует избегать полога кустарников и крупнотравья, а на склонах – текущей воды.

Для исследований в городской и промышленной среде, наоборот, сбор эпифитных мхов или активный мониторинг с помощью «*moss bags*» часто являются единственно возможными методами. В таких случаях данные по эпифитным мхам, несмотря на большую вариабельность, действительно отражают нагрузки на древесный полог и адекватно индицируют состав атмосферных сухих и мокрых выпадений.

В широкомасштабных исследованиях точки сбора проб мхов следует располагать на расстоянии не менее 300 м от шоссе, деревень или промышленных предприятий и не менее 100 м от дорог и отдельных домов. В каждой точке следует собирать 5–10 проб каждого вида в пределах квадрата 50x50 м. Если необходимо определить дисперсию элемента в пределах одной пробной площади, пробы анализируют по отдельности; в противном случае их помещают вместе в бумажный мешок и смешивают в один образец. Рекомендуется собирать мхи, находящиеся на одинаковой фенологической стадии, в конце весны – летом, надев одноразовые полиэтиленовые перчатки. Необходимо также собрать репрезентативные образцы верхнего горизонта почвы, чтобы учесть и, следовательно, минимизировать любое влияние загрязнения почвой на состав элементов во мхах. Нельзя брать пробы во время дождя, а погодные условия следует отмечать за несколько дней до момента сбора образцов. Необходимо также привести описание пробных площадей и их координаты. Кроме того, благодаря высокой корреляции между концентрациями некоторых элементов (например, свинца и кадмия) во мхах и высотой над уровнем моря или количеством осадков на пробных площадях [41, 49, 56] следует учитывать эти два параметра. Соотношение между влажным и сухим выпадением в районе исследований также имеет большое значение, поскольку влажное выпадение преимущественно поставляет элементы, переносимые в атмосфере на дальние расстояния, в то время как сухое выпадение в основном аккумулирует относительно крупные частицы из локальных источников.

Условия окружающей среды могут также влиять на скорость роста мхов и, следовательно, на результаты биомониторинга следовых элементов. Например, на некоторых пробных площадках биомасса мхов на единицу площади выше, чем на других площадках, так что

концентрации элементов могут оказаться заниженными. Следовательно, когда образцы одного и того же вида имеют разную скорость роста, для вычисления коэффициентов пересчета концентраций элементов рекомендуется вычислять годовую продукцию биомассы мховой дерновиной в каждом районе исследований и измерять прирост мхов. В этом контексте следует помнить, что хотя биомасса мхов уменьшается с увеличением высоты над уровнем моря, плотность их популяций часто возрастает. Следовательно, требуется, чтобы площадь, занятая анализируемым видом мха, как и его биомасса, были почти постоянными в разных климатических условиях, в которых происходит отбор проб [17, 41].

Подготовка и анализ проб

Образцы мхов обычно высушивают в лаборатории при температуре 40°C в закрытых бумажных пакетах или в вакууме, а затем как можно быстрее анализируют. Если это нереально, можно после высушивания хранить мхи в холодильнике или высушить путем сублимации и хранить при температуре ниже 0°. Пробы мхов не моют, но тщательно сортируют, чтобы удалить все отмершие части, а также субстрат и подстилку. Затем, несмотря на то, что у большинства видов мхов побеги не дифференцированы на годовичные участки, зеленые побеги отделяют (например, с помощью пластмассового пинцета) от буро-зеленых, возраст которых обычно превышает 3 года. В случае *H. splendens* для анализа используют только побеги трех последних лет. Таким образом, большинство данных пассивного мониторинга с использованием мхов учитывает выпадение следовых элементов за последние 2–3 года.

Чтобы получить равномерное распределение элементов в пределах одного образца мха, высушенные побеги обычно гомогенизируют (см. главу 5). Необходимо предотвращать загрязнение проб при перемалывании их в мельницах, а также от металлических инструментов и контейнеров. Следует использовать пластиковые перчатки и чистые пластмассовые контейнеры в чистых лабораториях. Каждый образец, готовый для дальнейшего анализа, должен храниться в достаточном количестве в темном сухом месте при комнатной температуре или 4°C.

Пробы поверхностного слоя почвы необходимо высушить при температуре 40°C, отсортировать гравий и крупный опад, после чего гомогенизировать и, просеив сквозь сито с размером отверстия 125 или 250 мкм, получить фракцию для последующего анализа. Как правило, пробы мхов и почвы растворяют в концентрированной азотной кислоте или

смеси азотной и хлорной кислот, используя нагревательный блок с системой охлаждения, или под давлением в закрытых кварцевых или тефлоновых сосудах (см. главу 6). После этого охлажденные пробы доводят до постоянного объема бидистиллированной или деионизированной водой. Несмотря на то, что на дне сосудов могут оставаться нерастворенные частицы почвы (силикаты), фильтрование проб перед анализом обычно не проводят. Полное растворение частиц почвы не является обязательным для общего мониторинга среды, особенно если аналитическое определение проводится с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS), ICP-AES, ICP-MS или других методов (см. главу 6), для которых полная минерализация необязательна.

Наряду с применением необходимых мер контроля качества на каждом этапе анализа (см. главу 6) рекомендуется грубо определять содержание алюминия, титана и других маркеров загрязнения почвой во мхах, используемых в качестве биомониторов микроэлементов. Поскольку высокое соотношение площади поверхности к массе позволяет мхам чрезвычайно эффективно улавливать частицы из атмосферы, общепризнано [32, 42, 57, 58] важное значение мхов в качестве фильтров пылевых зерен, частиц почвы и атмосферных поллютантов (которые в основном улавливаются в виде твердых частиц). Таким образом, в локальном масштабе частицы, выбрасываемые фабриками, рудниками и транспортом, важны для мониторинга выпадения следовых элементов и легко улавливаются мхами, но мхи-биомониторы также очень хорошо подходят для исследования на больших территориях или в отдаленных районах, где инструментальные методы неприменимы. Более того, поскольку в этих районах основная масса частиц на мхах – это просто почва или мелкозем, переносимые ветром, капли дождя или следы деятельности животных, оценка загрязнения проб мхов почвой становится существенно важной при использовании эпигейных мхов в качестве биомониторов.

Распределение элементов и изменчивость их концентраций в пределах моховой дерновинки

Помимо основных принципов сбора образцов мхов и анализа следовых элементов, существуют некоторые особенности распределения элементов в пределах дерновинки, которые необходимо учитывать при планировании проектов биомониторинга. Например, знание варибельности концентраций элементов в разных сегментах побегов, а также различий между центральной и периферической частями дерновинки является необходимым при стандартизации методик сбора образцов.

В нескольких работах было показано статистически значимое увеличение концентраций элементов в более старых (бурых) нижних частях мхов по сравнению с более молодыми (зелеными) частями побега, расположенными недалеко от растущей верхушки [6, 13, 28, 32, 48, 52, 59]. Иногда на основе такого вертикального распределения делались выводы о том, что содержание металлов в разновозрастных частях мхов может отражать концентрацию элементов, под воздействием которой мох находился в течение роста рассматриваемой части побега. Действительно, подобная взаимосвязь между концентрацией микроэлементов в тканях мхов разного возраста и временем их экспозиции была бы весьма полезной для исторической реконструкции атмосферных выпадений элементов. Однако данную гипотезу вряд ли проверяли в полевых условиях, и к ней следует подходить с осторожностью. Хотя большая часть элементов, вероятно, связана с клеточными стенками и внутриклеточными частями старых, а не молодых побегов мхов, нельзя исключать потери элементов и процессы их перераспределения в пределах побега.

Сравнение содержания элементов в молодых и старых тканях вне зависимости от особенностей среды обитания мхов показывает статистически значимое увеличение алюминия, железа, хрома и марганца в базальной части побега (рис. 9.2). Это означает, что элементы, преимущественно ассоциированные с частицами почвы и имеющие низкую подвижность в подверженных выветриванию местообитаниях, представлены в более высоких концентрациях в базальных частях побегов мхов.

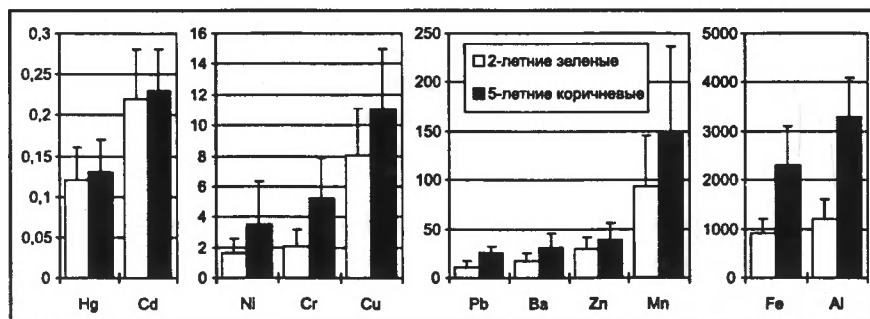


Рис. 9.2. Средние концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) в зеленых частях *Hypnum cupressiforme* и *Scleropodium purum* и в двулетних побегах *Hylocomium splendens*; а также в бурых частях *H. cupressiforme* и *S. purum* и в пятилетних побегах *H. splendens*, по данным [32]

Хотя концентрации свинца имеют весьма сходное распределение, они часто не коррелируют с концентрациями алюминия и железа [32]. Согласно результатам экспериментов с проведением последовательной экстракции, высокие концентрации свинца в базальной части побегов, вероятно, обусловлены очень высоким сродством этого элемента с обменными центрами клеточной стенки [7]. Кроме того, хорошо известно (см. главу 3), что находящийся в воздухе свинец, особенно в Северном полушарии, связан главным образом с частицами из антропогенных источников. Напротив, макроэлементы, которые в основном существуют в виде растворимых минералов и, соответственно, в большей степени вовлечены в процессы катионного обмена, распределены в побегах разного возраста более или менее равномерно [32].

Таким образом, характер распределения элементов в дерновинках мхов главным образом обусловлен смыванием задержанных нерастворимых частиц, а не элементов, связанных клеточной стенкой или находящихся внутри клетки. Кроме того, данные, обобщенные на рис. 9.2, показывают, что *H. splendens* из отдаленных гор Италии главным образом улавливает частицы почвы, поскольку концентрации очень редких в литосфере элементов (например, кадмия и ртути) почти постоянны. Таким образом, чтобы сравнивать концентрации элементов в старых и молодых тканях, необходимо вычесть вклад почвы из общей концентрации элемента в разных частях побегов. Например, выбрав алюминий в качестве маркера загрязнения почвы и применив процедуру оценки вклада частиц почвы в концентрацию элемента, описанную в главе 5, мы получили, что в более старых частях побегов мхов не происходит существенного увеличения концентраций элементов, за исключением свинца (рис. 9.3).

З. Туба с соавторами [52] обнаружили, что горизонтальное распределение следовых элементов в дерновинках *Tortula ruralis*, подверженных различным уровням атмосферного загрязнения в нескольких точках Венгрии, характеризовалось коэффициентом вариации от 10 до 20% как в верхних, так и в нижних частях побегов; изменчивость концентрации меди была несколько выше в нижних старых частях побегов мха. Кроме того, из дерновинки *T. ruralis* были взяты четыре горизонтальных образца вдоль двух перпендикулярных линий, а остальные 95% ее массы были смешаны. Измеренные концентрации алюминия, хрома, никеля и свинца в разных частях дерновинки существенно отличались от средних концентраций. Изменчивость концентраций меди, кадмия и других элементов в разных частях дерновинки была ниже или того же порядка, что и изменчивость в целом, а различия между концентрациями в разных дерновинках были меньше, чем в пределах одной и той же дерновинки. Данные

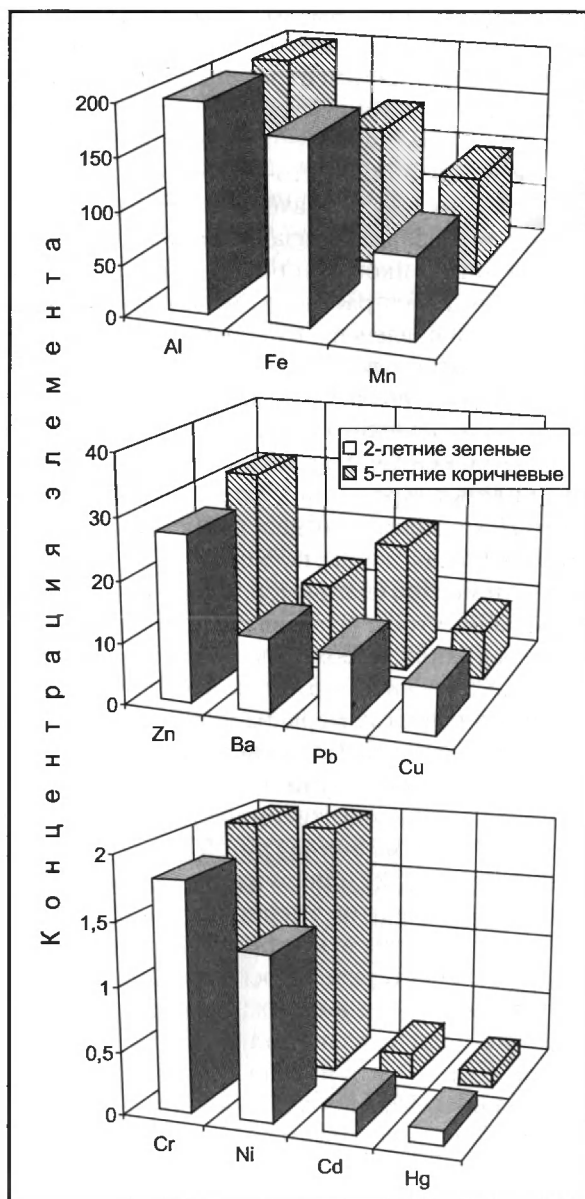


Рис. 9.3. Сравнение концентраций элементов (мкг/г сухого веса) в молодых и старых частях *Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme* и *Scleropodium purum*. Средние концентрации элементов во мхах нормализованы к составу элементов в поверхностном слое почвы, по данным [34]

результаты также свидетельствуют в пользу важного вклада ассоциированных с частицами элементов в общую вариабельность результатов анализа.

Собирая и анализируя эндогидридный мох *Polytrichum formosum* через равные промежутки времени с 1985 по 1987 гг., Б. Маркерт и В. Векерт [3] обнаружили значительную сезонную изменчивость концентраций нескольких следовых элементов, с максимумом зимой и минимумом летом. Сезонные данные по химическому составу эндогидридных мхов, правда, собранных на протяжении более короткого периода и в других условиях обитания, не подтверждают данного вывода [32, 60]. Кроме видоспецифичных механизмов поглощения элементов и различий в условиях среды, Б. Маркерт и В. Векерт рассматривают только общие концентрации следовых элементов и не принимают во внимание то, что самые большие сезонные флюктуации (около 80%) были обнаружены у типично литофильных элементов, таких как алюминий, титан, железо, хром и магний. Более того, некоторые элементы с более низкими колебаниями (около 50%), такие как барий, кальций и стронций, вероятно, также в больших количествах поступали в мох из почвенных частиц. Следовательно, если бы загрязнение образцов почвой было сведено к минимуму, сезонные колебания уровня микроэлементов в *P. formosum*, возможно, были бы менее существенными и подобные исследования были бы более информативными.

Таким образом, загрязнение образцов почвой, вне всякого сомнения, является главным фактором, обуславливающим изменчивость данных при использовании мхов в качестве биомониторов. Концентрации литофильных элементов у одного и того же вида из одного региона, собранного и проанализированного одинаковыми методами, могут быть существенно выше в образцах с пастбищ по сравнению с лесными образцами [32]. Такие различия становятся наиболее очевидными при использовании мхов, произрастающих в пустынях и на пустошах. Сравнение состава элементов в непромытых образцах мхов из полярных территорий (Аляска, Антарктида) и из Италии показало, что концентрации алюминия, бария, хрома, меди, железа, никеля и цинка в последних было ниже [32]. Помимо метаболических (в условиях холодных пустынь свободная вода доступна в течение лишь нескольких недель в течение лета) и морфологических различий между изученными видами, этот неожиданный результат можно, вероятно, также объяснить более высоким содержанием переносимых ветром почвенных частиц в холодных пустынях.

Несмотря на то, что перемещению элементов из атмосферы в ткани мхов уделяется особое внимание, большинство значений, приводимых

в литературе как «региональный фон» для непромытых образцов мхов, на самом деле показывает загрязнение образцов почвой и отражает геохимическую природу региона, а не выпадение следовых элементов из атмосферы. Действительно, данные по фоновым концентрациям следовых элементов (рис. 9.4) показывают, что концентрации некоторых из них увеличиваются пропорционально содержанию алюминия или железа в образцах мхов. Независимо от видовой принадлежности мхов или использованного аналитического метода, концентрации элементов в образцах мхов, собранных на сельскохозяйственных территориях, пустошах или в пустынях более высокие по сравнению с таковыми из лесов Амазонки и умеренной зоны. Очевидные исключения составляют элементы с низким содержанием в земной коре (например, кадмий, ртуть, свинец), которые, по крайней мере в Северном полушарии, поступают главным образом из антропогенных источников. Данные, обобщенные на рис. 9.4, показывают, что при сравнении результатов биомониторинга лучше всего рассматривать только образцы с одинаковым содержанием алюминия, железа и титана (т.е. со сходным уровнем загрязнения почвой). Как отмечалось в главе 5, необходимо минимизировать загрязнение образцов мхов почвой для более надежной оценки фоновых концентраций следовых элементов в разных видах мхов, снижения вариабельности данных и, следовательно, для улучшения оценки пространственно-временных изменений атмосферных выпадений на изучаемой территории. Рекомендуем, тем не менее, включать во все биомониторинговые исследования анализ элементов-маркеров почвы (например, алюминия) и нормировать общие концентрации элементов во мхах к региональному содержанию их в почвах, особенно когда концентрации следовых элементов во мхах гораздо выше типичных фоновых значений (примерно 250 мкг/г для алюминия и железа, 10–15 мкг/г для титана и 1000 мкг/г для кремния).

Во многих биомониторинговых исследованиях игнорировались прочие источники загрязнения, помимо атмосферного выпадения от локальных антропогенных источников или атмосферного переноса на дальние расстояния. Однако, кроме влияния переносимого ветром почвенного материала, существуют другие естественные источники литофильных элементов. Вулканические и геотермальные выбросы, например, являются источниками ртути, мышьяка, сурьмы, бора и других элементов (см. главу 3), хорошо известно также, что морские аэрозоли могут оказывать влияние на фоновые концентрации в дерновинках мхов таких элементов, как натрий, бром, бор, стронций, магний, иод и скандий [19, 61, 62]. Кроме того, поскольку между высокими концентрациями этих элементов во мхах и атмосферных

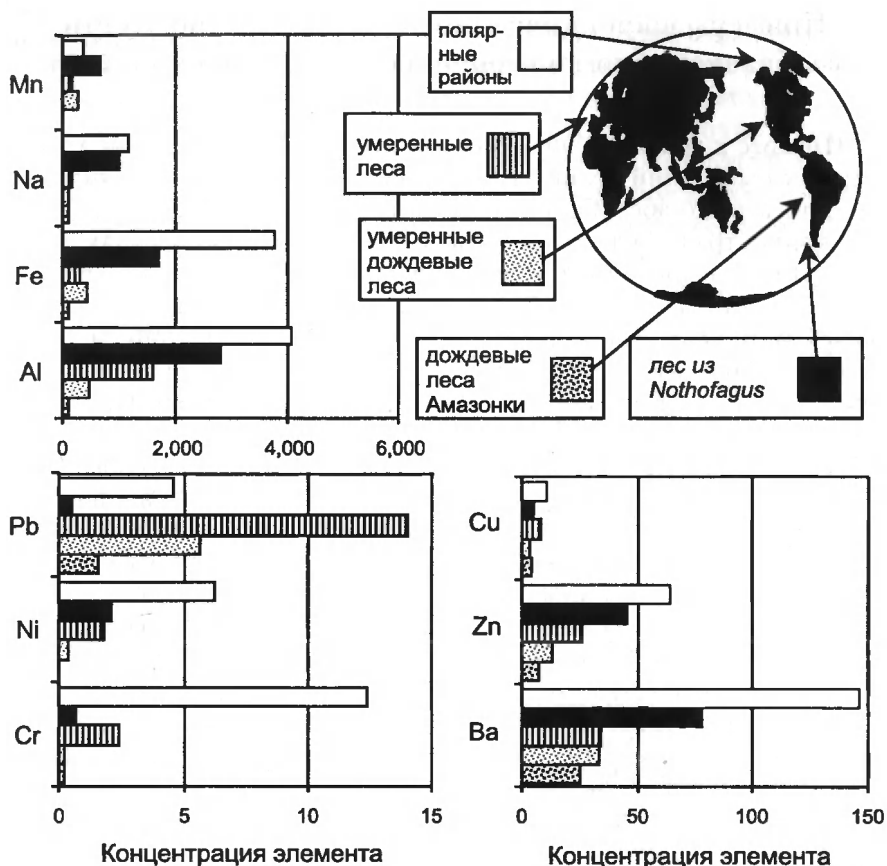


Рис. 9.4. Средние фоновые концентрации (мкг/г сухого веса) следовых элементов во мхах из разных отдаленных районов; образцы загрязнены почвой, по данным [32, 33, 40, 50]

выпадениях значимые корреляции выявляются редко, Е. Стейнесс с соавторами [62] предположили, что высшие растения могут вносить вклад в содержание марганца, цезия, рубидия, бария и цинка в некоторых мхах. Эти элементы активно поглощаются из почвы некоторыми видами высших растений, и при их вымывании из живого и отмершего растительного материала образуется дополнительный источник этих элементов для мхов.

Примеры широкомасштабных исследований и сети глобального биомониторинга с использованием мхов

Интерес к мохообразным как возможным биомониторам атмосферных выпадений возник в конце 1960-х годов, после появления методик атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) для определения концентраций следовых элементов в природных образцах. В результате исследований того времени А. Рюлинг и Г. Тайлер [63, 64] обнаружили существенно более высокие концентрации металлов в образцах *Hypnum cupressiforme*, собранных на юге Швеции, по сравнению с образцами с территории, расположенной к северо-востоку. Они объяснили данные различия с точки зрения географического положения относительно крупных промышленных регионов Европы. Кроме того, проанализировав образцы того же вида, собранные на той же территории в период с 1870 по 1943 гг., они выявили повышенные уровни меди и цинка на протяжении десятилетий на границе веков, резкое повышение содержания никеля примерно после 1920 г. и особенно существенное увеличение концентраций свинца, начиная примерно с 1950 г. В 1970-х годах использование мхов для биомониторинга распространилось по всей Скандинавии [17, 28, 62], а в Швеции исследования проводились каждые пять лет. В результате было показано снижение выпадений следовых элементов на территории Швеции между 1975 и 1980 гг., тесно связанное с известными изменениями выбросов в атмосферу.

Примерно в это же время Л. Рассмуссен [65], проанализировав материалы гербариев, собранные в 1951 г., и образцы мхов, взятые в 1973 и 1975 гг. с тех же самых деревьев, обнаружил, что концентрации меди, железа и ванадия в сельских районах Дании за 25 лет увеличились примерно на порядок и в период 1973–75 гг. продолжали расти ускоренными темпами. Доведенных до конца исследований было немного, но после совместного датско-шведского проекта по биомониторингу [18], выполненного в 1980 г., и развернутого исследования 1985 г. (в рамках Скандинавского Совета Министров) использование мхов в биомониторинге распространилось в начале 1990-х годов на 21 европейскую страну. Несмотря на то, что в подобных широкомасштабных исследованиях климат и условия окружающей среды оказывают влияние на скорость роста мхов, а также поступление и высвобождение следовых элементов, результаты могут быть представлены в виде карт, позволяющих характеризовать различные промышленные районы и источники загрязнения. Однако, как отметили В. Херпин с соавторами [24], эти карты следует считать лишь

приближением к реальной ситуации, поскольку они отражают только общее географическое распространение элементов. Карты обычно составляют методом интерполяции, для которого требуются, чтобы средние значения были взвешенными в соответствии с расстоянием в пределах исследуемого радиуса. Следовательно, единичное высокое значение в пределах данного радиуса может привести к увеличению значения на сопредельных территориях, тогда как вычисление среднего для радиуса, характеризующегося в корне отличными концентрациями, может вызвать «выравнивание» данных.

Европейское исследование 1990 г. выявило резкое уменьшение кадмия, свинца и ванадия в Скандинавских странах и сходную, но слабее выраженную кривую почти для всех остальных элементов [20]. Сильное локальное увеличение выпадения элементов было обнаружено в западной части Кольского полуострова, что обусловлено наличием крупных металлургических заводов, в то время как характер выпадений в Балтийском регионе был обусловлен процессом дальнего переноса элементов в сочетании с локальными источниками. Район Рур в Германии, западная часть Чехии и сопредельные территории восточной Германии, а также южная и юго-западная Польша были признаны главными промышленными районами центральной Европы, являющимися источником эмиссии следовых элементов, переносимых впоследствии на дальние расстояния.

Результаты биомониторинга в центральной Европе [24, 35, 36, 44, 61, 67, 68] показывают, что концентрации металлов во мхах отражают стандарты технологий контроля загрязнения воздуха в рассматриваемых странах [35]. Трансект через Нидерланды, Германию и Польшу показал увеличение концентраций элементов в направлении запад – восток, со случаями трансграничного загрязнения [24]. В бывшей Западной Германии (ФРГ) через равные промежутки времени с 1985 по 1991 гг. проводился сбор мхов, на основе изучения которых было показано уменьшение концентраций кадмия, хрома, железа и никеля и увеличение уровня кальция и магния [69]. Концентрации свинца сокращались с 1985 по 1988 гг., но после падения Берлинской стены в 1989 г. в направлении восток – запад возрос поток транспорта, использующего бензин, содержащий свинец, и во мхах, собранных в 1989-1990 гг. вблизи автомагистралей (восточно-западного направления), повысились концентрации свинца. Сходная картина наблюдалась баварскими специалистами на границе с Чехией [68].

Район на границе Германии, Польши и Чехии известен под названием «Черный Треугольник» из-за высоких концентраций атмосферных поллютантов (особенно меди, железа и свинца), наличия кислотных выпадений и исчезновения лесов [35]. Интересно, что

широкомасштабный биомониторинг (831 точка сбора) показал, что существует другой треугольник в Восточной Европе, на границе Польши, Чехии и Словакии, с еще более высокими концентрациями металлов (в основном свинца, кадмия, цинка, железа и хрома). Однако, согласно Б. Маркерту с соавторами [35], улучшение методик контроля загрязнения воздуха в новой (объединенной) Германии, возможно, отодвинет исторический «Черный Треугольник» далее на восток.

В 1970-х и 1980-х годах проекты биомониторинга выявили наличие металлов и соединений серы, а также органических следовых поллютантов типа полиароматических и алифатических углеводородов и хлорированных соединений в атмосфере Арктики и Антарктики [27]. Более того, в течение последнего десятилетия было показано, что некоторые полуволетучие органические соединения, выделившиеся главным образом вследствие климатических и метеорологических явлений в тропической зоне, представлены в более высоких, чем ожидалось, концентрациях в удаленных холодных районах. Было высказано предположение о том, что это вызвано испарением данных соединений в теплых областях и их последующей конденсацией в холодных циркумполярных районах («глобальная дистилляция») [70]. Также была выдвинута гипотеза, что различия в испаряемости и подвижности отдельных органических соединений, наряду с различиями преобладающих на земном шаре температур, приводят к «глобальному фракционированию» в соответствии с широтой [71]. Поскольку ряд видов мхов и лишайников имеет космополитное или циркумполярное распространение, и их можно собрать почти во всех экотопах, эти организмы в настоящее время наиболее широко используются в исследованиях, ставящих перед собой задачу определения фоновых уровней поллютантов, которые само по себе являются компонентами глобального загрязнения и служат в качестве системы предупреждения для выявления повышения концентраций опасных поллютантов и изменений в функционировании экосистем. Анализ образцов *H.splendens*, собранных в удаленных районах Норвегии в 1977, 1985 и 1990 гг. (в основном с целью биомониторинга следовых элементов) [72], показал уменьшение концентраций ряда полуволетучих органических соединений, что является широко распространенной тенденцией в промышленных странах со времени прекращения использования этих соединений. В частности, эти исследования показали, что на юге Норвегии концентрации снизились сильнее, чем на севере. Это свидетельствует о дифференцированной рециркуляции в окружающей среде в соответствии с климатическими условиями, относительной испаряемостью и подвижностью соединений, что,

таким образом, также служит подтверждением гипотезы глобального фракционирования [72].

В рамках глобальной системы мониторинга окружающей среды было заложено несколько площадок для комплексного фонового мониторинга и в Северном, и в Южном полушариях [25, 33, 36, 73]. На каждой площадке команда специалистов разного профиля проводит ряд измерений атмосферных выпадений, почв, поверхностных вод, осадков и биотических компонентов наземных и водных экосистем. Среди них мхи и лишайники есть и будут наиболее часто используемыми биомониторами следовых элементов и прочих персистентных воздушных поллютантов.

Тем не менее, важно напомнить, что почти все проекты биомониторинга основаны на знании фоновых концентраций следовых элементов или прочих поллютантов, измеренных с использованием выбранного организма-биомонитора. Как отмечалось ранее, эти концентрации могут быть определены в ходе предварительных исследований или получены из литературных данных об элементном составе, в данном случае, разных видов мхов, на которые не оказывают влияния частицы почвы и загрязнение морскими аэрозолями. На рис. 9.5 представлены типичные фоновые концентрации следовых элементов во мхах с удаленных территорий и их сравнение с концентрациями, в «стандартном растении» Б. Маркерта [68, 74].

Активный мониторинг находящихся в воздухе элементов с помощью «moss bags»

Начиная с 1970 г., мешочки из нейлоновой сетки со мхами («moss bags») используются для улавливания аэрозолей и элементов из мокрых выпадений и, следовательно, для получения серийной информации о локальных концентрациях металлов за несколько недель или месяцев [75, 77]. Этот метод особенно полезен при исследованиях сильно загрязненных территориях, где мхи и лишайники отсутствуют, и за короткое время экспозиции можно быстро и недорого провести интегральную оценку интенсивности загрязнения следовыми элементами на большом количестве учетных площадок. «Moss bags» могут также способствовать преодолению некоторых ограничений, связанных с использованием живых природных пассивных биомониторов. На загрязненных территориях естественная растительность может находиться в состоянии такого стресса в результате длительного воздействия поллютантов, а эффективность поглощения

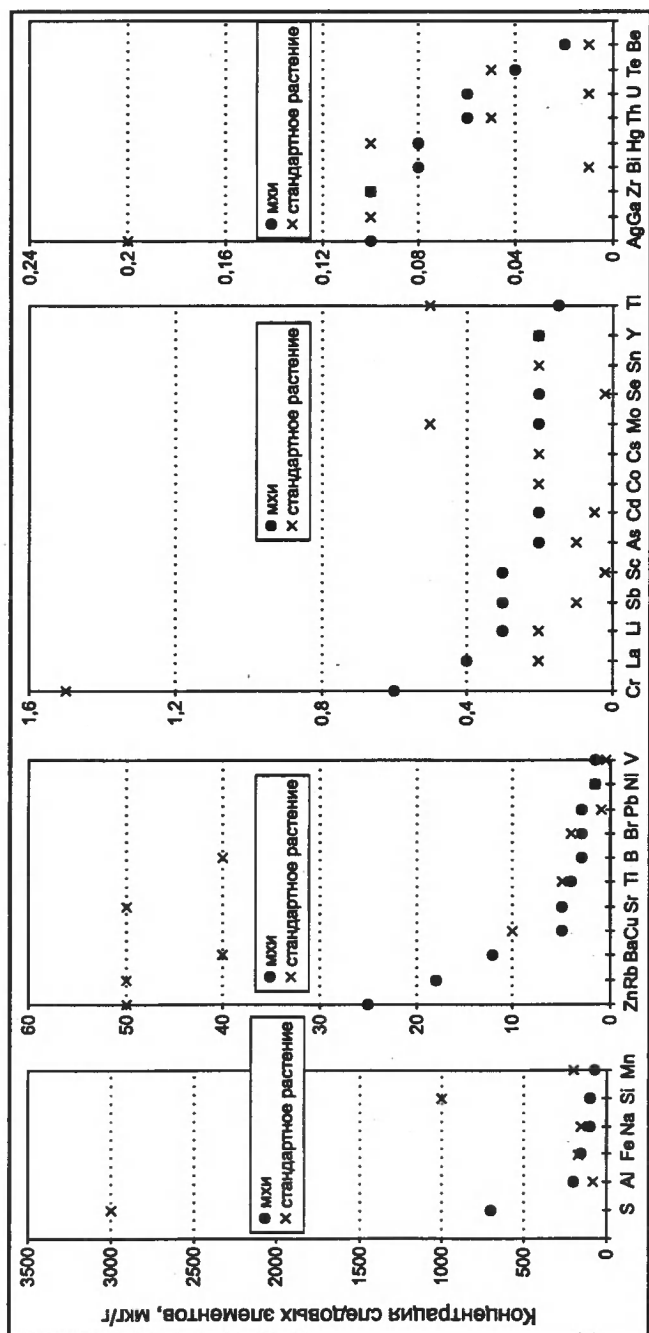


Рис. 9.5. Типичные фоновые концентрации (мкг/г сухого веса) следовых элементов в различных видах мхов, на которые практически не оказывают влияния частицы почвы и аэрозоли моря, в сравнении с данными, опубликованными для "стандартного растения Маркерта", по данным [32, 33, 40, 50, 60, 62]

металлов настолько редуцирована, что сравнение данных с разных площадок ненадежно или невозможно. Более того, долговременное воздействие кислотных туманов может привести к повреждению мембран и утечке поглощенных ионов в процессе высушивания мхов перед анализом. Поскольку проведению исследований перемещения пыли и интенсивности выпадений внутри закрытых помещений препятствовало отсутствие дешевых методов мониторинга, недавно было предложено использовать увлажненные «moss bags» для распространения методов биомониторинга микроэлементов на закрытые помещения [78]. Это приспособление оказалось более эффективным коллектором, чем чашки Петри или стандартные измерительные приборы.

Метод «moss bags» изначально включает сбор мхов в естественных, относительно незагрязненных местообитаниях. После этого мхи очищают, промывают для освобождения обменных центров от элементов и затем подвешивают в нейлоновых сетках в полевых условиях. Использовались несколько видов зеленых мхов, включая *H. cupressiforme*, *P. schreberi* и *Rhytidiadelphus squarrosus*. Однако на настоящий момент наиболее часто используются виды *Sphagnum* (например, *S. auriculatum*, *S. magellanicum*, *S. palustre*, *S. squarrosum*). Последние имеют более высокую (на объем) долю обменных центров, чем все прочие виды растений [79]. Около двух третей сухого веса *Sphagnum* приходится на долю листьев; соотношение листьев к стеблям составляет примерно 6:1. Кроме того, эти листья однослойные, что увеличивает площадь поверхности, находящейся в контакте с атмосферой, а поскольку клетки имеют очень низкое содержание протоплазмы, большая часть ткани служит в качестве обменного центра. У большинства видов листья расположены вокруг стебля по спирали, усиливая таким образом задержание частиц из воздуха. Этому также способствуют поверхностные поры гиалиновых клеток. Виды *Sphagnum* способны удерживать объем воды, более чем в 20 раз превышающий их собственный объем, что усиливает задержание ионов [79–81]. Благодаря широкому географическому распространению и высокой способности к поглощению металлов, сфагновые мхи считаются одними из наиболее надежных биосистем для выделения металлов из загрязненных поверхностных вод (см. главу 12).

Для приготовления «moss bags» для активного мониторинга выпадения следовых элементов большое количество *Sphagnum* собирают в незагрязненных районах, что гарантирует минимальное повреждение токсичными элементами и небольшое вымывание обменных форм элементов. В лаборатории сфагнум тщательно перебирают, чтобы удалить посторонние материалы, и отбирают здоровые зеленые

побеги сходной формы. Побеги многократно промывают дистиллированной водой для удаления частиц почвы, а затем прополаскивают или погружают в кислотный раствор (например, в 1N азотную кислоту ЧДА) для освобождения от поглощенных катионов, а затем снова прополаскивают в дистиллированной или деионизированной воде. Мхи, прошедшие обработку кислотой, дают более надежные результаты, возможно, потому, что имеют устойчивые фоновые концентрации элементов, и на них не влияют различные метаболические процессы [81].

Примерно 1 грамм (сухой вес) влажного или воздушно-сухого мха помещают в нейлоновую или полиамидную сетку (с размером ячейки 2 мм), сильно не спрессовывая, чтобы обеспечить свободный доступ воздушных поллютантов. «Moss bags» могут быть округлыми или уплощенными в вертикальном или горизонтальном направлении. Их форма важна потому, что она должна обеспечивать одинаковую эффективность поглощения поллютантов со всех сторон посредством осаждения под действием сил гравитации, импакции и в некоторой степени фильтрации [76]. Мешочки свободно подвешивают на пластиковой нити, прикрепленной к опорам в районе исследования (обычно вокруг источника загрязнения) и на контрольных площадках. Следует обращать внимание на то, чтобы высота их расположения была стандартной (обычно 2 м), чтобы они были достаточно удалены от дорог с оживленным движением и источников пыли, и чтобы на них не стекала влага с листьев и ветвей. Мешочки обычно опрыскивают деионизированной водой, поскольку эффективность поглощения элементов мхами повышается при увлажнении. Использование увлажненных «moss bags» было также рекомендовано для исследований, проводимых вне помещений, чтобы предотвратить спорадическое высыхание мхов и увеличить их способность к поглощению ионов [78].

В связи с ограниченной способностью мхов к поглощению ионов и различиями в средстве и способности к удержанию различных катионов время экспозиции не должно быть слишком длительным, что предотвратит насыщение всех ионообменных центров. Поэтому в большинстве исследований время экспозиции составляет от нескольких недель до 2–3 месяцев. Через заранее установленные промежутки времени порции мха случайным образом вынимают из «moss bags» и анализируют для определения уровней накопления. Для продолжительного активного мониторинга можно использовать схему, при которой на место взятых на анализ образцов помещают новые «moss bags». После экспозиции мхи осторожно вынимают из сетки, высушивают, взвешивают, гомогенизируют, подвергают мокрому озолению и анализируют на содержание элементов (см. главы 5 и 6). Фо-

новые концентрации элементов, как правило, вычитают из итоговых значений, после чего данные представляют на картах.

Хотя было показано, что содержания элементов в «moss bags», экспонированных в одном и том же месте в течение одного и того же времени, имеют определенную степень изменчивости, коэффициенты вариации обычно не выходят за допустимые пределы (5–15%), а воспроизводимость метода «moss bags» всегда считалась хорошей [76, 78]. Сравнение результатов пассивного и активного мониторинга на одной и той же площадке в городской и промышленной среде показывает, что средние концентрации следовых элементов достоверно коррелируют, на основе чего можно предположить, что даже кратковременные экспозиции позволяют проводить надежную индикацию атмосферного загрязнения [51].

Несмотря на большое количество опубликованных работ, до сих пор неизвестно, надежен ли перевод интенсивности выпадений, измеренных с помощью активного мониторинга (г/г мха/день), в единицы атмосферных выпадений металлов (г/м²/день). Более того, имеющиеся данные параллельного мониторинга следовых элементов с помощью мхов и механических коллекторов довольно противоречивы. Отсутствие достоверной связи приписывается ограниченным возможностям приборов, использующихся для сбора атмосферных выпадений (необходимость общепринятых технологий и стандартных подходов обсуждалась в главе 3), а также различиям в эффективности поглощения и удержания различных элементов клеточными стенками мхов в зависимости от климата и экологических условий. Например, данные по выпадению свинца, цинка и меди, полученные при использовании увлажненных «moss bags», достоверно коррелировали с данными, собранными с использованием покрытых смазкой чашек Петри [78]. Однако эффективность поглощения следовых элементов мхами по сравнению с чашками Петри была почти в два раза выше. Довольно сходные результаты были получены при сравнении интенсивности выпадения элементов на увлажненных «moss bags» и Британских стандартных приборах. Повышенную эффективность «moss bags» можно объяснить их способностью захватывать как мелкие, так и крупные частицы [76]. Кроме того, при увеличении скорости ветра эффективность захвата частиц мхами повышается, а приборами, наоборот, падает [77].

Соотношение мокрого и сухого выпадений – еще один параметр, который обуславливает отсутствие взаимосвязи между данными, полученными с помощью «moss bags» и приборов. Мокрые выпадения влияют не только на результаты широкомасштабного мониторинга, обуславливая пространственно-временную изменчивость, которая

неточно отражает выпадение элементов (как из локальных источников, так и при атмосферном переносе на дальние расстояния), но и на результаты локальных исследований. Например, в городской среде Опорто при сухой погоде интенсивность поглощения свинца мхами имеет почти постоянные значения (еженедельные данные), пропорциональные полученным на свинцовых фильтрах низкообъемного аэрозольного коллектора (ежедневные пробы). Однако при мокрой погоде интенсивность поглощения свинца мхами повышается и становится непостоянной, а его концентрации в воздушных аэрозолях вследствие мокрого выпадения уменьшаются. Поэтому не было найдено пропорциональности и было невозможно определить коэффициент для пересчета содержания свинца в «moss bags» со *Sphagnum auriculatum* и на количество атмосферных выпадений [84].

Таким образом, хотя мхи, как и прочие биомониторы, не могут дать точных аккумулятивных реакций, нет причин считать результаты, полученные с использованием сфагновых «moss bags», менее надежными, чем данные традиционных приборов [76]. Наконец, отсутствие достоверной корреляции между «показаниями» мхов и приборов не кажется достаточной причиной для отказа от использования ценных и довольно дешевых средств измерения атмосферных выпадений следовых элементов.

Использование торфяных профилей почв для реконструкции атмосферного загрязнения

Озерные отложения и слои торфа – одни из самых надежных естественных отложений для палеоэкологических исследований, особенно когда принимаются во внимание чрезвычайно низкие концентрации элементов в кернах льда и серьезные проблемы загрязнения, влияющие на достоверность результатов. Залежи торфа занимают 2–3% поверхности суши, и в последние два десятилетия торфяные керны, взятые из болот с доминированием *Sphagnum*, широко использовались для исторической реконструкции уровней выпадения следовых элементов [30, 85–91]. Торфяники характеризуются непрерывным накоплением органического материала, и сфагновые мхи являются их наиболее важными компонентами. Эти мхи продолжают рост верхушкой, где боковые побеги собраны в головку, и отмирают в нижней части. Поскольку их разложение происходит очень медленно, сфагны становятся преобладающими в торфе и вызывают повышенную кислотность верховых болот (рис. 9.6) [91]. Восстано-

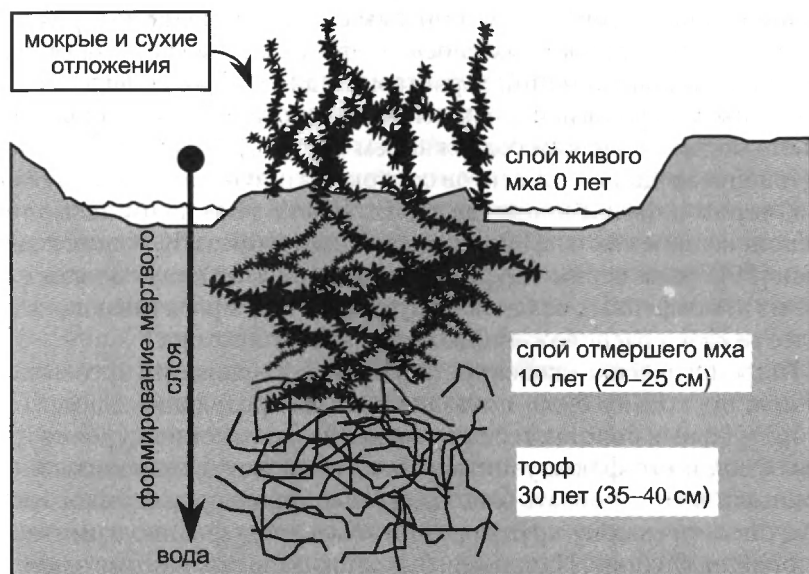


Рис. 9.6. Схема омбротрофного сфагнового болота

вительные условия, обычно существующие ниже поверхностного слоя, благоприятствуют сохранению следовых элементов, а также пыльцевых зерен и радионуклидов (образующихся при естественном распаде урана, испытаниях ядерного оружия или при атомных авариях). Такие радионуклиды и пыльцевые зерна очень важны, потому что они могут служить индикаторами, помогающими восстановить историю выпадений следовых элементов.

Находящиеся в атмосфере элементы поступают на заболоченные территории либо непосредственно из атмосферных выпадений, либо с потоками наземных вод после их выпадения в пределах водораздела. Последний источник может также поставлять элементы, высвобождающиеся в результате выветривания, что усложняет интерпретацию стратиграфических данных, поэтому необходимое условие изучения кернов торфа – взятие их на омбротрофных болотах (т.е. там, где неорганические компоненты торфа поступили исключительно из атмосферы). Кроме того, если последовательные слои торфа должны «записывать» историю выпадений микроэлементов из атмосферы, то необходимо, чтобы они эффективно удерживались торфом. Следовательно, идеальные площадки для такого рода исследований должны располагаться на выпуклых торфяниках, на которые не поступает влаги с поверхностными потоками и верхние слои которых

изолированы от локальных грунтовых вод. Как правило, трофический статус поверхностных слоев торфа можно легко определить с помощью видов растений, характерных для омбротрофных болот с выпуклой морфологией, низкими значениями рН и/или поверхностными водами с низким содержанием Ca^{2+} [90]. Чтобы избежать поступления следовых элементов со стоками или из подстилающих пород через ручьи водораздела, В. Шелл [87] выбрал болото, расположенное всего на 30 м ниже вершины горы, а К. Коул с соавторами [89] брали керны торфа в ключевом болоте, получающем питание из атмосферных осадков и грунтовых вод, просачивающихся из более глубоко расположенного артезианского потока.

Гидрологические особенности района исследований чрезвычайно важны, поскольку было показано, что распределение элементов в омбротрофных болотах тесно связано с расположением уровня грунтовых вод и его флюктуациями. Элементы могут становиться подвижными и мигрировать благодаря разложению органического вещества, биологическому круговороту и изменению физико-химических условий на глубине. Например, было показано, что многие элементы могут концентрироваться в зоне флюктуации уровня воды и могут выйти из торфа еще до поступления в анаэробную зону [92]. Таким образом, на состав элементов в болотах, вероятно, оказывает влияние не столько флористический состав растительности, образующей торф, сколько расположение торфа относительно уровня грунтовых вод. Предполагается, что возможна также миграция элементов после их выпадения, о чем свидетельствуют различия профилей концентраций элементов в торфяных ядрах из мочажин и окружающих их кочек [93].

При использовании ядер торфа для реконструкции атмосферных выпадений следовых элементов концентрации последних обычно определяют вглубь по профилю до тех пор, пока не будут достигнуты фоновые значения, соответствующие времени до начала индустриализации. Однако следует обратить внимание, что этот метод требует, чтобы торф был омбротрофным по всей глубине профиля. Существует несколько методов для оценки трофического статуса торфяных ядер. Они включают аналитическое определение содержания золы, измерение концентрации кальция или соотношения кальций/магний и микроскопический анализ растительных макроостатков. Если изменение концентраций микроэлементов вниз по профилю планируется интерпретировать как результат изменения интенсивности атмосферных выпадений или других факторов (например, загрязнения образца частицами почвы), то необходима также оценка потока грунтовых вод и поступления элементов.

В одном из исследований на сфагновом болоте на небольшом расстоянии друг от друга были взяты два керна торфа [90]. В одном из них обнаружилось несколько выраженных пиков содержания золы и существенная изменчивость концентраций литогенных элементов, таких как алюминий, титан, скандий и кальций. Однако измеренные значения укладывались в типичный для омбротрофных сфагновых болот диапазон, а изменчивость вниз по профилю, вероятно, отражала естественные колебания количества минеральных веществ в торфе. Более того, значения соотношения кальций/магний были сравнимы с типичными средними в дождевой воде на изучаемой территории, что подтверждает, что торф был омбротрофным, т.е. получал питание преимущественно из атмосферных осадков и, следовательно, подходил для изучения истории выпадений следовых элементов. В верхних горизонтах профиля, по сравнению с более глубоко лежащими, концентрации мышьяка, свинца, сурьмы и цинка были выше. Используя скандий в качестве эталонного элемента и нормализуя соотношение элемент/скандий в отдельных образцах торфа к среднему из пяти самых низких значений этого соотношения в самой глубокой части керна, для свинца, сурьмы и цинка были вычислены коэффициенты обогащения, варьирующие от 30 до 50.

В другом керне торфа, напротив, с увеличением глубины наблюдалось постепенное повышение содержания золы и концентраций литогенных элементов [90]. Соотношение кальций/магний также было в два раза выше, чем в дождевой воде, что указывало на минеротрофность болота, т.е. его питание грунтовыми водами. Кроме того, хотя самые высокие концентрации некоторых элементов, таких как свинец, цинк и сурьма, были обнаружены в самой верхней части профиля (указывая на преобладание атмосферных выпадений на поверхности), минимальные концентрации свинца и сурьмы в керне были примерно в пять раз выше, чем соответствующие значения в омбротрофном болоте. Более того, концентрации мышьяка постоянно увеличивались с глубиной, и значения в более старом (глубоком) торфе второго болота были более чем в 50 раз выше фоновых значений для глубоких слоев омбротрофного болота, что указывало на поступление элементов во второе болото как из атмосферы, так и из гидросферы.

К сожалению, сама по себе оценка изменений концентраций металлов в зависимости от глубины торфяного профиля не дает достаточной информации для выводов об истории выпадений элементов. Постоянно идущие процессы спрессовывания и разложения торфа не связаны линейно с его возрастом, и, не имея данных о плотности, концентрации элементов в образцах торфа нельзя пересчитать на объем торфа. Однако измерение плотности и концентраций металлов, наряду

с датированием торфяных профилей, позволяет вычислить скорость накопления торфа и интенсивность выпадения металлов, которые корректируются как для спрессовывания, так и разложения торфа. Таким образом, провести более точную реконструкцию истории выпадения элементов можно, заменив построение графика зависимости концентрации от глубины на график зависимости выпадения металлов от возраста торфа. Наиболее обычный метод реконструкции распределения следовых элементов в кернах торфа заключается в использовании ^{210}Pb . Однако этот метод основан на допущении, что ^{210}Pb , поступающий из атмосферы на поверхность торфа, становится неподвижным и погружается в глубину по мере накопления торфа. Поэтому, по возможности, рекомендуется подтверждать даты по ^{210}Pb другими независимыми методами, например, пыльцевым анализом [95], экстраполяцией датировок по ^{14}C , полученных для более глубоких слоев торфяного отложения [89] или путем измерения уровней пестицидов [96]. Измерение выпадения ^{137}Cs по профилю также использовалось для проверки датировок по ^{210}Pb , выполненных в каждом горизонте торфяного керна, а также для оценки транспорта подвижных элементов, сходных с цезием [87].

Когда торфяные керны делят на горизонты, датировки по ^{210}Pb соответствуют середине каждого горизонта, тогда как концентрации металлов обычно соответствуют верхней или нижней границе горизонта. Поэтому даты по ^{210}Pb и концентрации металлов в керне смещаются на половину глубины каждого горизонта. Однако помимо этого традиционного метода датировки и вычисления таким образом изменения темпов выпадения элементов, одновременное использование датировок и концентраций металла (свинца) обеспечило получение более детальных и точных хронологических результатов.

Сравнение литературных данных по оценке выпадений следовых элементов с использованием торфяных кернов затруднено в связи с различиями факторов окружающей среды, продукции биомассы, разложения и спрессовывания, а также методов анализа и датировки, применяемых в каждом исследовании. Тем не менее, на рис. 9.7 показана общая тенденция выпадений элементов на омбротрофных торфяных болотах с доминированием *Sphagnum* в Северной Америке [87], которая заключается в заметном увеличении выпадения свинца, цинка, железа и марганца за последние десятилетия.

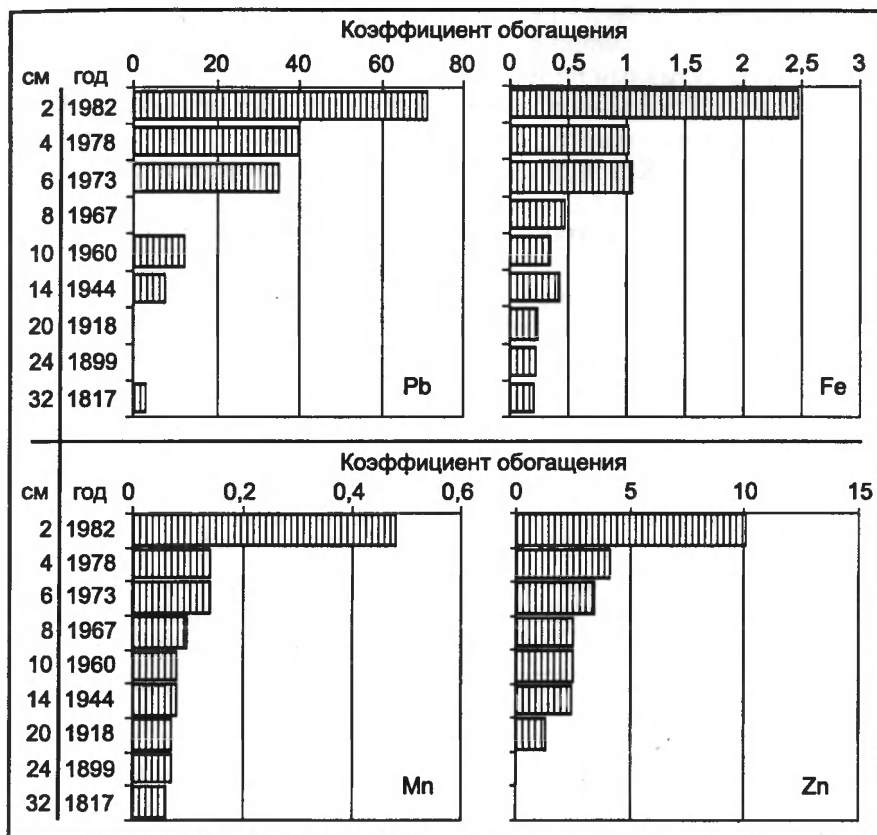


Рис. 9.7. Изменения выпадения следовых элементов в кернах из торфяного болота Северной Америки (представлены в виде коэффициента обогащения во времени по сравнению с их естественным содержанием; в качестве эталонного элемента использован алюминий), по данным [87]

Заключение

Стратегия исследований особенностей атмосферных выпадений следовых элементов в существенной степени зависят от имеющегося в наличии оборудования и финансирования, а также от требований к скорости получения и точности результатов. Для широкомасштабного пассивного мониторинга рекомендуется использовать естественные мхи для уменьшения риска вандализма. Концентрации следовых элементов во мхах обычно превышают порог, необходимый для

надежных измерений, и результаты по распределению элементов и расположению источников могут быть получены за несколько дней. Кроме того, активный биомониторинг выпадений следовых элементов в городской и промышленной среде с использованием «moss bags» показывает, что этот метод, будучи очень простым, служит полезным дополнением к традиционным инструментальным методам или может их заменить. Хотя данные, полученные на мхах, могут несколько расходиться с результатами прямых измерений выпадений элементов, нет причин считать эти данные менее надежными, чем результаты, полученные с помощью осадкомеров, особенно в свете ограниченного поглощения этими приборами частиц определенного размера или в особых климатических условиях. Кроме того, по финансовым причинам или в связи с неподходящим расположением инструментов высокотехнологичные коллекторы иногда не способны выявлять районы высокого загрязнения или преобладающий градиент загрязнения вокруг источника эмиссии. В то же время значения выпадений элементов, полученные при активном и пассивном мониторинге с использованием мхов, обеспечивают надежную информацию об основных источниках загрязнения и кратковременных или локальных изменениях характера атмосферных выпадений следовых элементов, помогая таким образом интерпретировать данные, полученные с помощью приборов. Более того, «moss bags» поглощают воздушные загрязнители на высоте, на которой человек вдыхает воздух; также можно измерить интенсивность выпадения загрязнителей, поскольку известны периоды сбора образцов; таким образом, результаты можно также использовать в эпидемиологических исследованиях.

Наконец, учитывая широкий спектр практического применения результатов активного и пассивного биомониторинга выпадений следовых элементов и их надежность, а также возможность охарактеризовать историю атмосферных выпадений путем анализов кернов торфа, изучение мхов, вероятно, можно считать наиболее подходящим методом, который может заменить некоторые типы осадкомеров и прочие традиционные методы мониторинга, используемые в настоящее время.

Литература

1. Longton RE. Life history strategies among bryophytes of arid regions. J Hattori Bot Lab 1988; 64:15-28.
2. Hedderston TA, Longton RE. Life history variation in mosses: water relations, size and phylogeny. Oikos 1996; 77:31-43.
3. Markert B, Weckert V. Fluctuation of element concentrations during the growing season of *Polytrichum formosum* (Hedw.). Water Air Soil Pollut 1989; 43:177-189.

4. Markert B, Weckert V. Use of *Polytrichum formosum* (moss) as a passive biomonitor for heavy metal pollution (cadmium, copper, lead and zinc). *Sci Total Environ* 1989; 86:289-294.
5. Brown DH, Bates JW. Bryophytes and nutrient cycling. *Bot J Linn Soc* 1990; 104:129-147.
6. Wells JM, Brown DH. Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *New Phytol* 1990; 116:541-553.
7. Brown DH, Sidhu M. Heavy metal uptake, cellular location and inhibition of moss growth. *Crypt Bot* 1992; 3:82-85.
8. Brown DH, Wells JM. Physiological effect of heavy metals on the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. *Ann Bot* 1990; 66:641-647.
9. Tyler G. Bryophytes and heavy metals: a literature review. *Bot J Linn Soc* 1990; 104:231-253.
10. Ugolini FC. The protoranker soils and the evolution of an ecosystem at Kar Plateau, Antarctica. In: Llano GA, ed. *Adaptations within Antarctica Ecosystems*. Washington DC: Smithsonian Institute, 1997:1091-1110.
11. Basile A, Giordano S, Spagnuolo V et al. Effect of lead and colchicine on morphogenesis in protonemata of the moss *Funaria hygrometrica*. *Ann Bot* 1995; 76:597-606.
12. Basile A, Giordano S, Cafiero G et al. Tissue and cell localization of experimentally supplied lead in *Funaria hygrometrica* (Hedw.), using X-ray SEM and TEM microanalysis. *J Briol* 1994; 18:69-81.
13. Rühling E, Tyler G. Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens*. *Oikos* 1970; 21:92-107.
14. Folkeson L. Interspecies calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements. *Water Air Soil Pollut* 1979; 11:253-260.
15. Steinnes E. Atmospheric deposition of heavy metals in Norway studied by analysis of moss samples using neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry. *J Radioanal Chem* 1980; 58:387-391.
16. Boileau LJR, Beckett PJ, Lavoie P et al. Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada. Part I: field procedures, chemical analyses and interspecies comparisons. *Environ Pollut* 1982; 4:69-84.
17. Rühling E, Tyler G. Recent changes in the deposition of heavy metals in Northern Europe. *Water Air Soil Pollut* 1984; 22:173-180.
18. Gydesen H, Pilegaard K, Rasmussen L et al. Moss analyses used as a means of surveying the atmospheric heavy-metal deposition in Sweden, Denmark and Greenland in 1980. *Natl Swedish Environ Protect Board, rep.* 1670, 1983.
19. Schaug J, Rambæk JP, Steinnes E et al. Multivariate analysis of trace element data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. *Atmos Environ* 1990; 24:2625-2631.
20. Rühling E, ed. *Atmospheric heavy metal deposition in Europe. Estimations based on moss analysis*. *NORD* 1994, 9:1-53.

21. Schmid-Grob I, Thöni L, Hertz J. Applicability of the moss *Hypnum cupressiforme*, Hedw. s.l. for biomonitoring of heavy metals: 2. A comparison with the moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Schimp. and the freights in bulk precipitation in Switzerland. In: Merian E, Haerdi W, eds. Metal Compounds in Environment and Life. Interrelation between Chemistry and Biology. Northwood: Science Technology Letters, 1992:153-161.
22. Barclay-Estrup P, Rinne RJK. Lead and zinc in two feather mosses in north-western Ontario, Canada. *Oikos* 1978; 30:106-108.
23. Wolterbeek HTh, Kuik P, Verburg TG et al. Moss interspecies comparisons in trace element concentrations. *Environ Monit Assess* 1995; 35:263-286.
24. Herpin V, Berlekamp J, Markert B et al. The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *Sci Total Environ* 1996; 187:185-198.
25. Wiersma GB, Slaughter C, Hilgert J et al. Reconnaissance of Noatak National Preserve and Biosphere Reserve as a potential site for inclusion in the Integrated Global Background Monitoring Network. NTIS, U.S. Dept Commerce, PB 88-100037, 1986.
26. Pilegaard K. Biological monitoring of airborne deposition within and around the Ilimaussaq intrusion, southwest Greenland. *Biosci* 1987; 24:1-27.
27. Thomas W. Accumulation of airborne trace pollutants by Arctic plants and soil. *Proc. Int. Conf. Arctic Pollut Res, Yellowknife* 1985, 1-11.
28. Pakarinen P, Tolonen K. Regional survey of heavy metals in peat mosses (*Sphagnum*). *Ambio* 1976; 5:38-40.
29. Ferguson P, Robinson RN, Press MC et al. Element concentrations in five *Sphagnum* species in relation to atmospheric pollution. *J Bryol* 1984; 13:107-114.
30. Glooschenko WA. Monitoring the atmospheric deposition of metals by use of bog vegetation and peat profile. *Adv Environ Sci Technol* 1986, 17:507-533.
31. Longton RE. Vegetation ecology and classification in the Antarctic Zone. *Can J Bot* 1979; 57:2264-2278.
32. Bargagli R, Brown DH, Nelli L. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environ Pollut* 1990; 20:569-583.
33. Wiersma GB, Boelcke C, Whitworth C et al. Elemental composition of mosses from a remote *Nothofagus* forest site in southern Chile. *Chemosphere* 1990; 20:569-583.
34. Schrimppf E. Air pollution patterns in two cities of Colombia, SA according to trace substance content of an epiphyte (*Tillandsia recurvata* L.). *Water Air Soil Pollut* 1984; 21:279-315.
35. Markert B, Herpin V, Berlekamp J et al. A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the "Black Triangle". *Sci Total Environ* 1996; 193:85-100.
36. Skácel F, Pekárek J. Monitoring of lead, cadmium and mercury in environmental samples at the regional station of the integrated background monitoring network of GEMS in Czechoslovakia. *Sci Total Environ* 1992; 115:261-276.
37. Glooschenko WA, Arafat M. Atmospheric deposition of arsenic and selenium across Canada using *Sphagnum* moss as biomonitor. *Sci Total Environ* 1988; 73:269-275.

38. Furr AK, Schofield CL, Grandolfo MC et al. Elemental content of mosses as possible indicators of air pollution. Arch Environ Contam Toxicol 1979; 8:353-343.
39. Bargagli R, Battisti E, Cardaioli E et al. La deposizione atmosferica di elementi in tracce in Italia. Prime rilevazioni mediante i muschi. Inquinamento 1994; 12:48-58.
40. Wiersma GB, Harmon ME, Baker GA et al. Elemental composition of *Hylocomium splendens*, Hoh rainforest Olympic National Park Washington, USA. Chemosphere 1987; 16:2631-2645.
41. Zechmeister HG. Correlation between altitude and heavy metal deposition in the Alps. Environ Pollut 1995; 89:73-80.
42. Thomas W. Representativity of mosses as biomonitor organisms for the accumulation of environmental chemicals in plants and soils. Ecotoxicol Environ Safe 1986; 11:339-346.
43. Onianwa PC, Egunyomi A. Trace metal levels in some Nigerian mosses used as indicators of atmospheric pollution. Environ Pollut 1983; 5:71-81.
44. Markert B, Weckert V. Higher lead concentrations in the environment of former west Germany after the fall of the "Berlin Wall". Sci Total Environ 1994; 158:93-96.
45. Czarnowska K, Gworek B. Heavy metal content of moss from Kampinos National Park in Poland. Environ Geochem Health 1992; 14:9-14.
46. Türkan I, Henden E, Çelik ü et al. Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialised area in Izmir, Turkey. Sci Total Environ 1995; 166:61-67.
47. Ellison G, Newham J, Pinchin MJ et al. Heavy metal content of moss in the region of Consett (North East England). Environ Pollut 1976; 11:167-174.
48. Grodzinska K, Szarek G, Godzik B. Heavy metal deposition in Polish National parks. Changes during ten years. Water Air Soil Pollut 1990; 49:409-419.
49. Ross HB. On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. Water Air Soil Pollut 1990; 50:63-76.
50. Montagnini F, Neufold HS, Uhl C. Heavy metal concentrations in some non-vascular plants in a Amazonian rainforest. Water Air Soil Pollut 1984; 21:317-321.
51. Brüning F, Kreeb KH. Mosses as biomonitors of heavy metal contamination within urban areas. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:395-401.
52. Tuba Z, Csintalan Z, Nagy Z et al. Sampling of terricolous lichen and moss species for trace element analysis, with special reference to bioindication of air pollution. In: Markert B, ed. Environmental Sampling for Trace Analysis. Weinheim: VCH, 1994:415-434.
53. Ward NI, Brooks RR, Roberts E. Heavy metals in some New Zealand bryophytes. Bryologist 1977; 80:304-312.
54. Groet SS. Regional and local variations in heavy metal concentrations of bryophytes in the northeastern United States. Oikos 1976; 27:445-456.
55. Thöni L, Hertz J. Applicability of the moss *Hypnum cupressiforme* for biomonitoring of heavy metals. 1. An investigation of site requirements. In: Merian E, Haerdi W, eds. Metal Compounds in Environment and Life. Interrelation

between Chemistry and Biology. Northwood: Science Technology Letters, 1992:137-151.

56. Soltés R. Heavy metal concentrations in the mosses of the Tatra Mountains (Czechoslovakia): multivariate analysis. *Oecol Montana* 1992; 1:31-36.

57. Linskens MF, Bargagli R, Cresti M et al. Entrapment of long-distance transported pollen grains by various moss species in coastal Victoria Land, Antarctica. *Polar Biol* 1993; 13:81-87.

58. Shackelette HT. The amount of certain elements in mosses and liverworts compared with the amount in substrates and vascular plants. *Geol Surv Bull US* 1965; 119D:1-21.

59. Nieboer E, Richardson DHS, Boileau LJR et al. Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada - Part 3. Accumulation of iron and titanium and their mutual dependence. *Environ Pollut* 1982; 4:181-192.

60. Steinnes E. Same aspects of biomonitoring of air pollutants using mosses, as illustrated by the 1976 Norwegian survey. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:381-394.

61. Kuik P, Wolterbeek HTh. Factor analysis of atmospheric trace-element deposition data in the Netherlands obtained by moss monitoring. *Water Air Soil Pollut* 1995; 84:323-346.

62. Steinnes E, Rambæk JP, Hanssen JE. Large-scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor. *Chemosphere* 1992; 25:735-752.

63. Rühling E, Tyler G. An ecological approach to the lead problem. *Bot Notiser* 1968; 121:321-342.

64. Rühling E, Tyler G. Ecology of heavy metals. A regional and historical study. *Bot Notiser* 1969; 122:248-259.

65. Rasmussen L. Epiphytic bryophytes as indicators of the changes in the background levels of airborne metals from 1951-75. *Environ Pollut* 1977; 14:37-44.

66. Rühling E, Rasmussen L, Pilegaard K et al. Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985, monitored by moss analysis. *NORD* 1987; 21:1-44.

67. Grodzinska K, Szarek G, Godzik B et al. Mapping air pollution in Poland by measuring heavy metal concentrations in mosses. In: Solon J, Roo-Zielinska E, Bytnerowicz A, eds. *Climate and Atmospheric Deposition Studies in Forest*. Warsaw: IGSO PAS; 1994:197-209.

68. Markert B. *Instrumental Element and Multi-Element Analysis of Plant Samples. Methods and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.

69. Markert B, Weckert V. Time-and-site integrated long term biomonitoring of chemical elements by means of mosses. *Toxicol Environ Chem* 1993; 40:43-56.

70. Calamari D, Bacci E, Focardi S et al. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 1991; 25:1489-1495.

71. Wania F, Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 1993; 22:10-18.

72. Lead WA, Steinnes E, Jones KC. Atmospheric deposition of PCBs to moss *Hylocomium splendens* in Norway between 1977 and 1990. *Environ Sci Technol* 1996; 30:524-530.

73. Schweitzer GE, Phillips AS, eds. *Monitoring and Managing Environmental Impact American and Soviet Perspectives*. Washington DC: National Academy Press, 1986.

74. Steinnes E, Johansen O, Røyset O et al. Comparison of different multielement techniques for analysis of mosses used as biomonitors. *Environ Monit Assess* 1993; 25:87-97.

75. Goodman GT, Roberts TM. Plants and soils as indicators of metals in air. *Nature* 1971; 231:287-292.

76. Little P, Martin M. Biological monitoring of heavy metal pollution. *Environ Pollut* 1974; 6:1-19.

77. Clough WS. The deposition of particulates on mosses and grass surfaces. *Atmos Environ* 1975; 9:1113-1119.

78. Al-Radady AS, Davies BE, French MJ. A new design of moss bag to monitor metal deposition both indoors and outdoors. *Sci Total Environ* 1993; 133:275-283.

79. Clymo R. Ion exchange in *Sphagnum* and its relation to bog ecology. *Ann Bot* 1963; 27:309-324.

80. Gailey FAY, Lloyd OL. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution. Part III. The consistency of the metal concentrations. *Environ Pollut* 1986; 12:85-109.

81. Gailey FAY, Lloyd OL. Atmospheric metal pollution monitored by spherical moss bags: a case study of Armadale. *Environ Health Perspect* 1986; 68:187-196.

82. Crist RH, Martin JR, Chonko J. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process. *Environ Sci Technol* 1996; 30:2456-2461.

83. Hynninen V. Monitoring of airborne metal pollution with moss bags near an industrial source at Harjavalta, southwest Finland. *Ann Bot Fennici* 1986; 23:83-90.

84. Tavares HMCF, Vasconcelos MTSD. Comparison of lead levels collected by *Sphagnum auriculatum* and by a low-volume aerosol sampler in the urban atmosphere of Oporto. *Toxicol Environ Chem* 1996; 54:195-209.

85. Pfeiffer-Madsen P. Peat bog records of atmospheric mercury deposition. *Nature* 1981; 293:127.

86. El-Daoushy F, Tolonen J, Rosenberg R. Lead²¹⁰ and moss-increment dating of two Finnish *Sphagnum* hummocks. *Nature* 1982; 296:429.

87. Schell WR. Deposited atmospheric chemicals. A mountaintop peat bog in Pennsylvania provides a record dating to 1800. *Environ Sci Technol* 1986; 20:847-853.

88. Zoltai SC. Distribution of base metals in peat near a smelter in Flin Flon, Manitoba. *Water Air Soil Pollut* 1988; 37:217-228.

89. Cole KL, Engstrom DR, Futyma RP et al. Past atmospheric deposition of metals in northern Indiana measured in a peat core from Cowles Bog. *Environ Sci Technol* 1990; 24:543-549.

90. Shotyk W. Natural and anthropogenic enrichment of As, Cu, Pb, Sb and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains,

Switzerland. Water Air Soil Pollut 1996, 90:375-405.

91. Clymo RS. Interactions of *Sphagnum* with water and air. In: Hutchinson TC, Meema KM, eds. Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. Berlin: Springer-Verlag, 1987:513-529.

92. Damman AWH. Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. Oikos 1978; 30:480-495.

93. Norton SA. The stratigraphic record of atmospheric loading of metals at the ombrotrophic Big Heath Bog, Mt. Desert Island, Maine, USA. In: Hutchinson TC, Meema KM, eds. Effects of Atmospheric Pollutants on Forest, Wetlands and Agricultural Ecosystems. Berlin: Springer-Verlag, 1987:561-576.

94. Vile MA, Novák MJV, Brizová E et al. Historical rates of atmospheric Pb deposition using ^{210}Pb dated peat cores: corroboration, computation, and interpretation. Water Air Soil Pollut 1995; 79:89-106.

95. Wieder RK, Novák MJV, Schell WR et al. Rates of peat accumulation over the past 200 years in five *Sphagnum*-dominated peatlands in the United States. J Paleolimnol 1994; 11:1-13.

96. Rapaport RA, Eisenreich SJ. Atmospheric deposition of Toxaphene to Eastern North America derived from peat accumulation. Atmos Environ 1986; 20:2367-2379.

ВЫСШИЕ РАСТЕНИЯ В МОНИТОРИНГЕ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЗДУХЕ

Введение

В отличие от грибов, лишайников и мхов, высшие растения имеют хорошо развитые корневую и проводящую системы; элементы поступают в ткани растений из почвы или из атмосферы. По мере того, как становился более доступным надежный аналитический инструментарий, происходил почти экспоненциальный рост числа научных статей, посвященных изучению элементного состава высших растений. Большая часть этих работ проводилась в рамках программ мониторинга питания растений, когда определение химического состава листьев служило важным инструментом диагностики элементов, давало возможность оценить реакцию растений на внесение удобрений и определить доступность элементов для посевных культур на загрязненных почвах. Однако, к сожалению, в статьях, как правило, обсуждается только поступление элементов из почвы и ничего не говорится о поступлении их из атмосферы.

В последние годы было выполнено также большое число работ по изучению листьев многих деревьев и сорных видов растений, имеющих широкое географическое распространение и высокую адаптационную способность. Такие растения особенно удобны для использования в биомониторинге, поскольку они накапливают следовые элементы и вдоль загруженных автодорог, и вблизи металлургических предприятий, и в городской среде. Как уже говорилось в предыдущих главах, в исследованиях такого плана мало внимания уделяется доступности почвенных элементов, процессам их поглощения корнями и перемещения в наземные органы растений и, как правило, совсем не идет речь о том, что поверхность листьев загрязняется в результате переноса ветром частиц почвы. В литературе присутствует множество самой разнообразной информации об элементном составе растений. При этом часто неясно, за счет чего образуются те содержания элементов, о которых идет речь: поступают ли элементы только из почвы, только из воздуха или же сразу из обоих этих источников.

В этой главе дается обзор различных аспектов биомониторинга атмосферных следовых элементов с использованием высших растений, причем особое внимание мы постараемся обратить на методики, позволяющие оценить, какая часть элементов (из общего количества, определенного в растительных пробах) поступает в растение через корни или из почвенных частиц, осевших на листья. Показано также, что для биомониторинга можно использовать не только листья, принимающие на себя основную часть поллютантов из атмосферы, но и другие части растений (например, кору деревьев или мертвый растительный опад). Будет рассмотрен элементный состав осадков, стекающих по стволу, и их влияние на участки под старыми буковыми деревьями, так как в результате исследований такого рода получены ценная информация о выпадениях элементов из атмосферы. Исторические данные об изменении природной обстановки и доступности следовых элементов можно оценить с помощью изучения годичных колец деревьев, и об этом тоже пойдет речь в последующем обсуждении аспектов надежности, технических и методологических проблем биомониторинга с применением высших растений.

Пространственно-временные изменения выпадений элементов из атмосферы, похоже, сказываются на показателях содержания и циркуляции элементов в растениях и почвах лесных экосистем. Накопление тяжелых металлов высшими растениями зависит от растворимости частиц, оседающих на поверхность листьев, и их «сцепления» с поверхностью, а также от концентраций и биодоступности элементов в почве. Однако и в почву элементы поступают и непосредственно из воздуха, и со смывами с полога, и после разложения растительных остатков. К сожалению, очень мало информации о том, как происходит циркуляция металлов между воздухом, растениями и почвой и каков их баланс в лесных экосистемах. Поскольку элементы могут поступать в деревья несколькими слабо изученными путями, то большей частью неясны и те хронические воздействия, которые могут оказывать эти элементы, даже при нынешних региональных концентрациях. Например, гибель лесов – широко распространенное явление в Европе и в Северной Америке, и есть некоторые основания считать, что эта гибель связана с избытком либо недостатком каких-то элементов в окружающей среде, однако достоверного подтверждения этим предположениям пока нет. Поэтому в данной главе приведены литературные данные относительно потоков и выпадения элементов, их баланса в лесных экосистемах. Это поможет оценить скорости циркуляции элементов и представить возможные отдаленные эффекты их воздействия на биологические системы. В качестве реалистичного подхода к оценке синергических эффектов воздей-

ствия следовых элементов на растения предложены высоко стандартизированные процедуры биомониторинга и репрезентативные серии видов растений – от низших до высших форм [1]. Однако для получения надежных результатов комплексного широкомасштабного мониторинга с применением высших растений (особенно деревьев) необходимо тщательное исследование и лучшее понимание их основных физиологических функций.

Осаждение элементов на поверхности листьев полога

В лесных экосистемах основная часть всех выпадений из атмосферы, попадающих в почву, проходит через листовую полог. Как говорилось в главе 3, листья растений получают элементы из воздуха как в виде мокрых (дождь, снег, роса, туман или капли облаков), так и сухих (твердые частицы или газы) выпадений. В целом, дождь – это периодическое явление, так что в большинстве местностей поверхности растений остаются сухими в течение долгого времени. Поэтому они поглощают из воздуха газообразные вещества или твердые частицы, происходящие как из природных (почва, пыль), так и антропогенных источников (зола, другие продукты сжигания) путем гравитационного осаждения, импакции или перехвата. Степень поглощения частиц во многом определяется их размерами, скоростью осаждения, метеорологическими условиями и свойствами самих поверхностей.

Видовые особенности и состояние листовых поверхностей, их расположение на растении и стадия роста играют важную роль в удержании частиц. Например, на гладких листьях с ненарушенной восковой кутикулой задерживается намного меньше частиц, чем на опушенных или стареющих листьях. Так, сравнение трех видов плодовых деревьев, растущих в условиях разных уровней загрязнения металлами, показало, что яблони (*Malus pumila* Mill. var. *domestica*), имеющие жесткие опушенные листовые пластинки, накапливали самые большие количества металлов. Вишня (*Prunus cerasifera* Ehrh. var. *nigra*), у которой листья гладкие, но с выступающими жилками, оказалась в этом ряду на втором месте, тогда как на мягких, гладких, блестящих листовых пластинках груши (*Pyrus communis* L.) задерживалось меньше всего загрязняющих веществ [2].

Морфология растений и их листьев также в значительной степени определяет количество получаемых ими дождевых или других мокрых выпадений. Однако перехват мелких капелек (туман, дымка, облака), как и атмосферных частиц, в большей степени определяется

турбулентным движением воздушных потоков, а не гравитационным осаждением.

Осевшие капельки физически взаимодействуют с поверхностью листа, причем сцепление прямо зависит от размеров капельки и величин поверхностного натяжения капли и листовой пластинки. По мере роста листьев, в соответствии с изменениями химического состава кутикулы и морфологии восковой эпикутикулы, поверхностное натяжение листовой поверхности тоже меняется. Так, смачиваемость листа уменьшается по мере его разворачивания, но вновь возрастает потом по мере его старения [3]. В запыленной или сильно загрязненной среде присутствие осевших на лист частиц увеличивает зону соприкосновения с водой, так что химические взаимодействия листа с капельками воды на нем усиливаются (как и скорость испарения капелек), а способность капелек к повторному переносу падает.

Во время дождя водяные струи могут смыть более крупные частицы с растительных поверхностей; кроме того, вода может растворить поверхностные вещества (если они растворимы) или выведенные на поверхность из тканей растения растворимые вещества [3–5]. Например, мельчайшие (менее 2 мкм) сферические частицы золы, выбрасываемые при сжигании, часто растворяются лучше, чем вещества почвы, и могут внести существенный вклад в высвобождение мышьяка, кадмия, меди, цинка и других элементов. Перенос элементов, связанных с частицами, внутрь растения может осуществляться прежде всего в результате растворения частиц на влажных листьях; затем этот раствор диффундирует сквозь кутикулу или проникает через трещины в ней. Например, хорошо известно, что для ликвидации недостатка меди или марганца у культурных растений бывает достаточно провести опрыскивание их листьев растворами соответствующих солей. Медь и марганец не просто поглощаются листьями; после адсорбции они становятся физиологически активными. Важно понимать, что такие поглощения (или высвобождения) определяются равновесием реакций в системе, открытой по отношению к воздуху и атмосферным загрязнителям.

Эффективность аккумуляции элементов листьями растений в результате атмосферных выпадений была выражена в виде скорости аккумуляции:

$$AF (\text{м}^3/\text{г}) = AC (\text{г}/\text{г сухого веса}) / CA (\text{г}/\text{м}^3),$$

где AF – показатель воздушной аккумуляции; AC – вклад атмосферы в поставку элемента в растения; CA – концентрация металла в атмосфере [6]. Однако, поскольку достоверные замеры последнего параметра возможны только для немногих элементов, причем резуль-

таты зависят от погодных факторов и конкретных природных условий, данные о значениях АФ для растений из разных местообитаний в литературе достаточно редки. Тем не менее, величины АФ от 10 до 15 м³/г для трав и 3–10 м³/г для салата были получены при изучении процессов выпадения из атмосферы свинца [5], тогда как изучение поглощения травами фторидов дало цифру в 150 м³/г [7–13]. Позднее, при проведении в сельской местности в Дании с помощью изотопа ¹⁰⁹Cd более подробного исследования процессов поглощения кадмия из воздуха листьями сельскохозяйственных культур вычисленные значения АФ варьировали от 15 до 308 м³/г в зависимости от вида растений [7, 9]. Однако показано, что все эти величины зависят также от скорости роста растений, размера, формы, ориентации и характеристик поверхности листа, как и от свойств оседающих частиц и преобладающих погодных условий [7, 8].

Как правило, после выпадения (разового или длительного) частиц на поверхность листьев, отмечается постепенное снижение загрязнения листовой поверхности [10]. Культуры, предназначенные для питания человека и животных, тоже могут подвергаться выпадениям в любое время до уборки урожая; поэтому, если необходимо предусмотреть содержание в них каких-либо элементов не выше определенного уровня, весьма важно определить период снижения концентраций поллютантов. В нескольких работах исследователи пытались измерить снижение уровня радионуклидного загрязнения полога растений для того, чтобы определить скорости этого снижения и затем использовать эти цифры в детерминистских моделях для предсказания радиологических доз, приемлемых для пищевых растений [11, 12].

Надежные серии данных с хорошим разрешением во времени, с учетом влияния многих факторов (роста растений, дождей, размеров частиц) на скорости потерь, редко удается получить в полевых условиях. Однако в эксперименте, загрязняя поверхность растений шариками кремнезема, несущими метки, определяемые нейтронно-активационным анализом (INAA), при определенных условиях турбулентности в аэродинамической трубе, а затем перенося растения в полевые условия (на защищенные и подверженные воздействию участки), удалось показать, что турбулентность в атмосфере очень важна, так как вызывает начальную потерю частиц, тем самым резко ограничивая возможности их проникновения в ткани растений. «Разбавление» загрязнителей в ходе роста растений также способствует снижению уровня загрязнения, однако какова роль размера частиц и выпадающих дождей (при отсутствии турбулентности) пока остается неясным [10].

Листовые поверхности часто имеют восковые эпикутикулы; целостность этих покровов обеспечивает снижение потерь катионов тканями растений. Однако листья листопадных деревьев относительно гидрофильны, они имеют большие поверхности и потому довольно активно взаимодействуют с оседающими на них каплями дождя. После испарения этих капель на листьях остается осадок разных солей; кислотность осадка обычно нейтрализуется благодаря относительно большому размеру поверхностей. Поэтому широколиственные деревья обычно меньше страдают от прямого влияния кислотных дождей, чем хвойные, гидрофобная хвоя которых отталкивает большую часть дождевых капель. Однако небольшое количество капель все же задерживается на иглах, сохраняя при этом сферическую форму, так что вода из них долго не испаряется; в результате очень кислая среда на поверхности игл под этими каплями может сохраняться достаточно долго, что может вызывать появление маленьких некротических пятен. Повышенные уровни кислотности и загазованности в атмосфере могут вызывать повреждение листовых кутикул, и через поврежденные участки листа происходит выщелачивание питательных веществ из листьев. Последние попадают на почву, а затем часть их может покинуть пределы экосистемы, просачиваясь с фильтрационной водой. Растения реагируют на такое вымывание усилением поглощения катионов и выбросом избытка протонов через корни. Поэтому в тех районах, где выпадают кислотные осадки или есть особо чувствительные к ним виды растений, круговорот элементов ускорен, а нарастающий недостаток определенных питательных веществ может привести к стрессовой ситуации. Кроме того, усиленный выброс протонов корнями может обусловить мобилизацию токсичных элементов почвы, таких как алюминий и кадмий (см. главу 4).

В целом, по сравнению с элементами в составе аэрозолей, элементы в форме газов отличаются большей эффективностью выпадения, поскольку они проникают в листья растений, по-видимому, через те же основные «входы», что водяные пары и двуокись углерода. Например, было показано, что значения АФ для отложения фторидов в злаках доходят до 150 м³/г [7, 13]. Использование ртути с изотопной меткой ²⁰³Hg позволило установить, что растения пшеницы поглощают этот металл только через листья, причем на процесс поглощения особенно влияет освещение, но практически не влияет окружающая температура [14].

Накопление и циклы элементов в лесных экосистемах

Полог леса играет особую роль в биогеохимической циркуляции элементов в наземных экосистемах благодаря эффективному перехватыванию им аэрозолей и оседающих взвесей твердых веществ из дождя, снега, града, пыли. Это стало особенно ясно после того, как было установлено, что выпадение некоторых элементов в лесу может в 5–6 раз превышать соответствующий показатель для открытых пространств [8]. Однако эффективность перехвата растительным пологом элементов из атмосферы, так же как физико-химические взаимодействия элементов с листовой поверхностью, скорости вымывания или высвобождения элементов из листьев полога, достаточно трудно определить в полевых условиях и/или с помощью математических или физических моделей. Как уже отмечалось в главе 3, величины суммарного выпадения составляют лишь неопределенную долю реальных объемов сухого выпадения, кроме того, в связи с разными методами сбора проб, разной продолжительностью пробоотбора и вероятностью загрязнения проб, крайне сложно сравнивать результаты исследований химического состава осадков, под пологом леса и на открытых участках. Кроме того, лишь немногие полевые исследования были проведены с учетом влияния разных ярусов растительности на процессы осаждения и циркуляции элементов, и результаты их сильно различаются. Однако, несмотря на все перечисленное выше, был проведен анализ результатов ряда исследований в лесных экосистемах умеренного пояса [8, 15–20], и можно сделать некоторые общие заключения:

- 1) накопление следовых элементов под пологом леса зависит прежде всего от уровня загрязнения окружающей среды, типа растительности и свойств самого элемента;
- 2) сухое выпадение следовых элементов часто более важно, чем общий объем выпадения, особенно в районах с высоким уровнем загрязнения, таких как центральная Европа;
- 3) хвойные породы деревьев улавливают частицы из воздуха эффективнее по сравнению с лиственными благодаря устойчивости хвои и ее аэродинамическим свойствам;
- 4) поступающее из атмосферы количество таких элементов как железо, марганец, хром или никель часто весьма невелико по сравнению с тем, сколько их ежегодно аккумулируется в составе биомассы растений; напротив, именно из атмосферы поступает в растения большая часть кадмия, свинца, меди, цинка;
- 5) привнесение в лесные экосистемы на больших высотах некоторых элементов вместе с капельками тумана или облаков, возможно,

имеет больший токсический эффект, чем остальные выпадения, поскольку большая сила ветров, период погружения в облака и количество осадков могут обусловить высокие скорости осаждения загрязняющих веществ в высокогорных экосистемах (действительно, и в западной Европе, и на северо-востоке США именно такие экосистемы часто в числе первых обнаруживают признаки повреждения);

б) в зависимости от уровня загрязнения, видов деревьев и структуры древостоя осадки, проникающие сквозь лесной полог (особенно те, которые выпадают сразу после продолжительного сухого периода), обычно насыщены элементами, так что ежегодное поступление элементов с такими осадками обычно превышает те их количества, которые приносятся осадками на открытых участках, причем содержание элементов под хвойными лесами часто оказывается выше, чем под лиственными.

Как результат всего, о чем говорилось выше, а также благодаря устойчивости химических комплексов, образуемых отрицательно заряженными органическими группами и ионами элементов, подстилка и лежащие под ней органические слои почвы накапливают большое количество элементов. И, как уже отмечалось ранее, необходимо помнить, что среди живых организмов основное количество следовых элементов накапливают грибы и споровые растения. Поскольку элементы по-разному ведут себя в разных условиях окружающей среды, их накопление и циркуляция в наземных экосистемах сильно различаются, и оценки процессов следует проводить отдельно для каждой системы (леса), для каждого элемента и каждого типа растений-мониторов. Например, на рис. 10.1 показаны типичные концентрации кадмия и свинца, накопленные компонентами букowego (*Fagus sylvatica*) и пихтового леса (*Abies alba*) в условиях относительно невысокого загрязнения центральной Италии (Маунт Амиата). Благодаря более высокой эффективности перехвата следовых элементов из воздуха деревьями пихты большая часть полученных значений (особенно по свинцу) в этой лесной экосистеме выше. Однако в верхних горизонтах почвы кадмий способен образовывать растворимые комплексы, что особенно характерно для почв в хвойных лесах, где значения pH ниже [8, 16]. Поэтому, несмотря на более высокую улавливающую способность пихты, имеет место, по-видимому, более интенсивное вымывание кадмия из верхних горизонтов почвы, и в результате содержание кадмия в почвенных пробах обеих лесных экосистем различается незначительно. Напротив, различия по содержанию свинца более заметны, возможно, потому, что этот элемент в верхних горизонтах почвы связывается с нерастворимыми гуминовыми веществами и внутри органического слоя почвы теряет подвижность

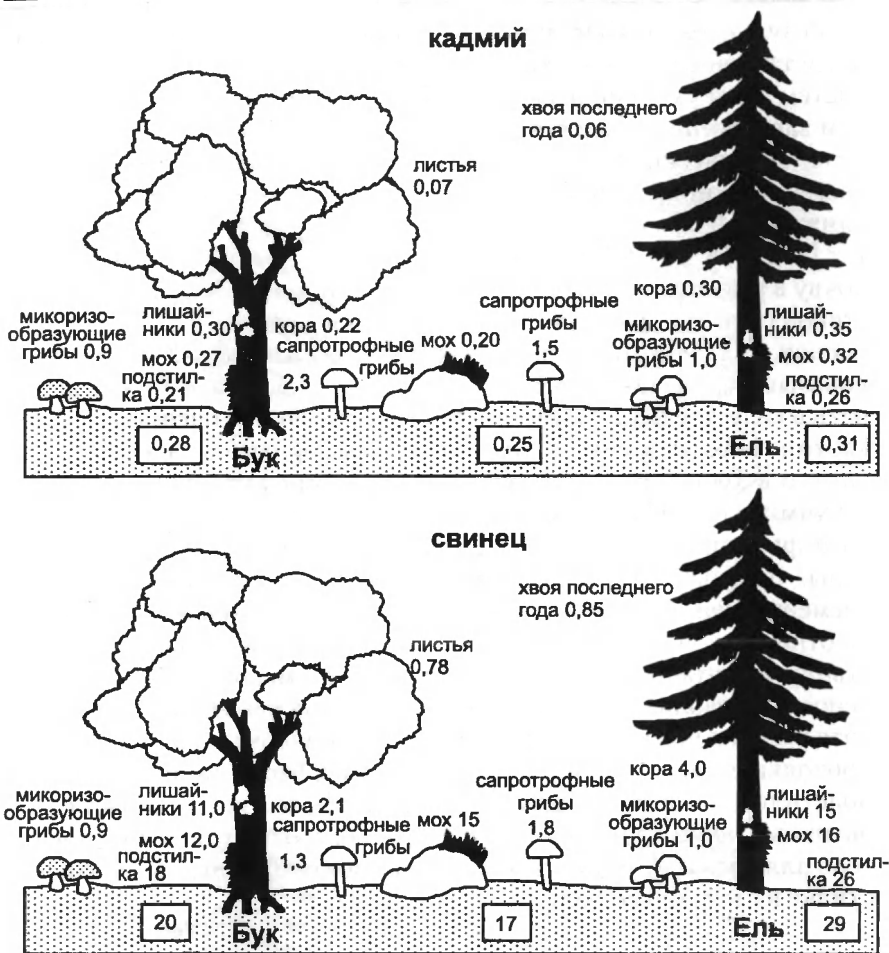


Рис. 10.1. Типичные концентрации кадмия и свинца (мкг/г сухого веса) в растительных пробах, собранных в буковом и еловом лесах в относительно незагрязненных горах центральной Италии

[21]. Цифры на рис. 10.1 показывают также, что в этом случае показатели содержания свинца в эпифитных мхах и лишайниках точнее отражают уровень загрязнения атмосферы, равно как и улавливающую способность деревьев, на которых они растут, в то время как низкая биодоступность свинца в поверхностных горизонтах почвы означает, что использование грибов и высших растений для мониторинга распределения элемента в этих экосистемах не дает адекватных результатов.

Результаты обобщения сведения по потокам свинца и кадмия, представленные в публикациях и характеризующие ряд лесных экосистем зоны умеренного климата со сравнительно невысоким уровнем загрязнения представлены на рис. 10.2. Однако из-за различий методологических подходов и изменения значимости результатов во времени количественные оценки потоков элементов показаны приближенно; более точные данные можно найти в оригинальных работах [8, 17, 18, 22–24]. Важно отметить, что кадмий, возвращенный в почву в результате вымывания из листвы или входящий в состав листовой подстилки, снова легко включается в циклы, и большая часть оценок, полученных при расчетах его баланса в лесных экосистемах, показывает, что полог леса, и прежде всего хвойного, может выступать в качестве поставщика этого элемента. По отношению к свинцу картина обратная: сухие и влажные атмосферные выпадения приносят его в кроны деревьев больше, чем потом смыывается дождевыми струями через кроны и перемещается со стоком по стволам. Благодаря циркуляции элементов в пределах лесных экосистем дождевые воды, «промывающие» лесной полог, часто содержат больше таких элементов как кадмий, цинк или марганец, чем осадки, выпадающие на открытых участках; свинца же в них обычно меньше [8]. Сток по стволу, масштабы которого зависят от его размеров, также может переносить довольно значительные количества некоторых элементов, хотя расчеты показывают, что здесь их на порядок меньше, чем в воде, проходящей через кроны. Показано также, что в листовом опаде и подстилке содержание кадмия и меди ниже, чем их поступает с прошедшими через крону осадками, тогда как соответствующие показатели для хрома, никеля, свинца и цинка почти одинаковы либо в подстилке их несколько больше.

Биомониторинг выпадения элементов с помощью листьев растений

Похоже, что в биомониторинге накопления персистентных поллютантов более эффективным оказывается использование не высших растений, а эпифитных лишайников и мхов. Однако некоторые виды деревьев, кустарников и трав обнаружили высокую резистентность по отношению ко многим широко распространенным поллютантам и потому часто сохраняются в деградированных местообитаниях, где мхи и лишайники очень редки. Поэтому в последние десятилетия листья разных видов лип (*Tilia*), берез (*Betula*), дубов (*Quercus*),

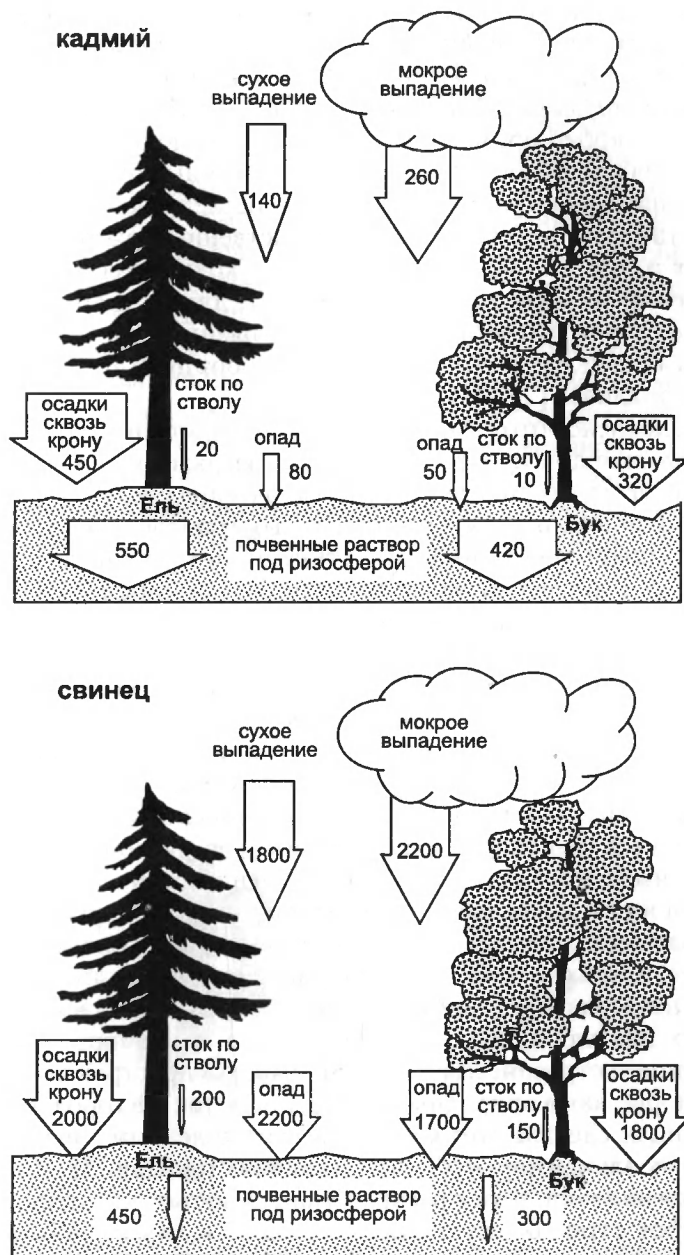


Рис. 10.2. Приблизительные оценки средних ежегодных потоков кадмия и свинца (мкг/м²/год) в буковом и еловом лесах, по данным [8, 16, 17, 22–24]

сосен (*Pinus*), елей (*Picea*), кленов (*Acer*) и рода *Celtis*, как и листья других растений (*Populus nigra*, *Fagus sylvatica*, *Pinus sylvestris*, *Robinia pseudoacacia*, *Sambucus nigra*, *Ailanthus altissima*, *Urtica dioica*, *Taraxacum officinale*, *Plantago lanceolata*, *Achillea millefolium*, *Lolium perenne*) широко применялись в работах по мониторингу следовых элементов в условиях городов и промышленных предприятий, а также для проведения широкомасштабных исследований. Концентрации поллютантов в листьях сельскохозяйственных растений, злаков и лесных растений также часто связаны с количеством атмосферных выпадений; их можно также использовать для регулярного контроля и более точного расчета содержания загрязнителей, чем может обеспечить явно недостаточная сеть точек отбора проб для физико-химических анализов [25–31].

Установлено, что особенности строения листьев имеют существенное значение для процесса осаждения загрязнителей из воздуха, и поэтому всегда, если возможно, предпочтение следует отдавать наиболее крупным листьям, расположенным горизонтально и имеющим грубую, покрытую волосками кутикулу; мелких листьев с гладкой поверхностью следует избегать. Полезно сравнивать материалы по разным видам растений. На рис. 10.3 представлены обобщенные данные о содержании разных элементов в одновозрастных листьях разных растений: обычно применяемого в биомониторинге вида *Robinia pseudoacacia*, вечнозеленого дуба (*Quercus ilex*) и каперса *Capparis spinosa*, часто растущего на старых стенах; все листья были собраны в одних и тех же местообитаниях в городе Сиена в центральной Италии [31]. Основным источником загрязнения в этом населенном пункте является транспорт. В листьях каперсов, расположенных вертикально, имеющих гладкую поверхность и низкое отношение площади поверхности к массе листа, содержание свинца и других элементов, поступающих с частицами из атмосферы, оказалось минимальным. В более тонких и горизонтально расположенных листьях *Robinia pseudoacacia* концентрации элементов были в 6 раз, а в жестких опушенных листьях дуба – в 11 раз выше по сравнению с каперсами. Подходящее строение листьев и широкое распространение в Средиземноморье, как в природных сообществах, так и в городских парках и на улицах, сделали этот вид дуба весьма полезным для мониторинга разных элементов, особенно в условиях городов [32–34]. Напротив, многие злаки, хоть и распространены достаточно широко и имеют грубое строение кутикулы, не годятся для использования в биомониторинге из-за вертикального расположения листьев.

Особенности габитуса деревьев и кустарников могут влиять на вертикальное распределение аккумуляированных частиц внутри по-

лога леса; поэтому, чтобы стандартизировать процедуру сбора листьев для анализа, мы попытались оценить горизонтальное и вертикальное распределение элементов в кронах трех видов. В целом, пики содержания свинца, алюминия и железа наблюдались там, где влияние возраста и площади поверхности листьев и степени проникновения частиц были аддитивны. У каперсовых больше всего элементов накапливалось на более старых листьях, расположенных горизонтально и вблизи поддерживающей стены. Более редкая крона *Robinia* способствовала более глубокому проникновению в нее частиц, поэтому большие количества свинца и алюминия были обнаружены на более старых, более крупных листьях, отобранных с нижних ветвей ближе к стволу, с максимальным значением на расстоянии около 1 м от него. На центральных листьях, возможно, даже более старых по возрасту и с большей площадью листовой пластинки интенсивность накопления была ниже. Кроны каменного дуба были почти непроницаемы для частиц, и самые высокие концентрации элементов отмечались на листьях, собранных на расстоянии не более 1 м от периферии кроны. У всех видов количество осевших на листья частиц иногда было одинаково высоким и с той стороны, на которую непосредственно

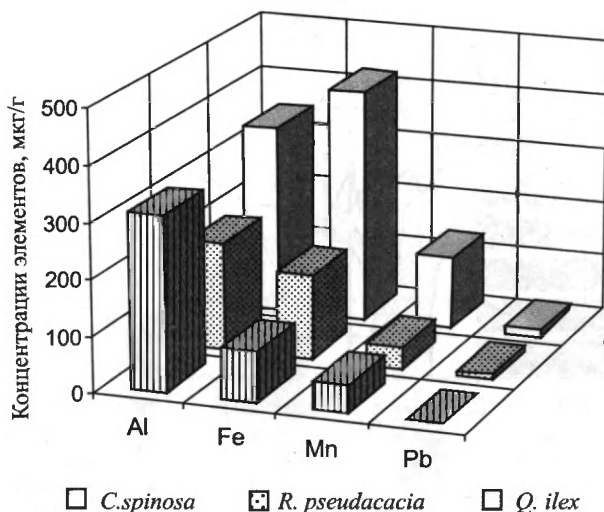


Рис. 10.3. Средние концентрации (мкг/г сухого веса) свинца и других элементов в листьях *Capparis spinosa*, *Robinia pseudoacacia* и *Quercus ilex* сравнимого возраста, собранных на одном и том же участке в городской среде (Сиена, Италия)

попадали выхлопные газы транспорта и дорожная пыль, и на другой, более защищенной стороне кроны. Таким образом, для составления выборки нужно собирать ранней осенью 10 пар полностью развернутых листьев не менее чем с 5 ветвей, на высоте около 2 м над поверхностью земли, с разной экспозицией по отношению к улице, в установленном месте максимальной аккумуляции (то есть на фиксированном расстоянии от стены или ствола). Схема на рис.10.4 показывает относительное превышение концентраций элементов в листьях кроны дуба (в процентах), обращенных в сторону дороги, над таковыми в листьях, обращенных на противоположную сторону.

Каменный дуб (*Q. ilex*) – вечнозеленое растение, листья которого живут не менее трех лет, в течение всего этого времени собирая на своей опушенной поверхности поллютанты. Поэтому, анализируя

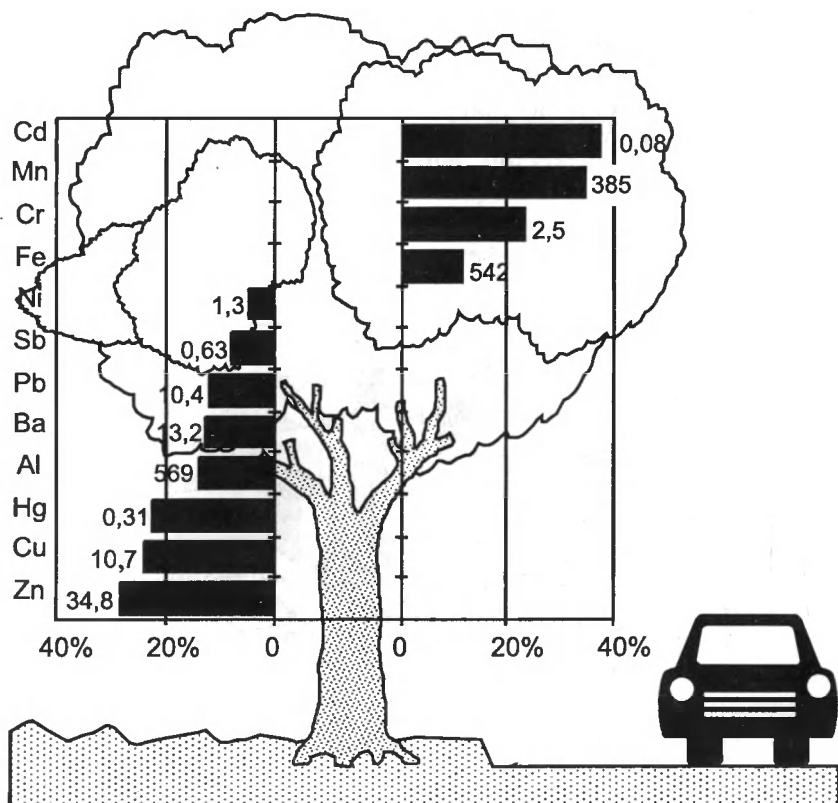


Рис. 10.4. Средние концентрации (мкг/г сухого веса) и варьирование (%) следовых элементов в однолетних листьях *Quercus ilex*, собранных с 5 деревьев со стороны улицы и с противоположной стороны

элементный состав листьев разного возраста, собранных примерно на расстоянии 1 м от периферии кроны и по-разному расположенных относительно проезжей части улицы, удалось показать, что содержание железа, алюминия, свинца и бария в листьях повышается вместе с их возрастом (рис.10.5). Эти результаты объясняют, почему необходимо отбирать для образцов листья примерно одного возраста и в определенных местах кроны. Такие условия легче выполнить по отношению к хвойным, где возрастные классы хвои легко различимы, тогда как для других растений отбор листьев одинаковой стадии развития требует большей тщательности.

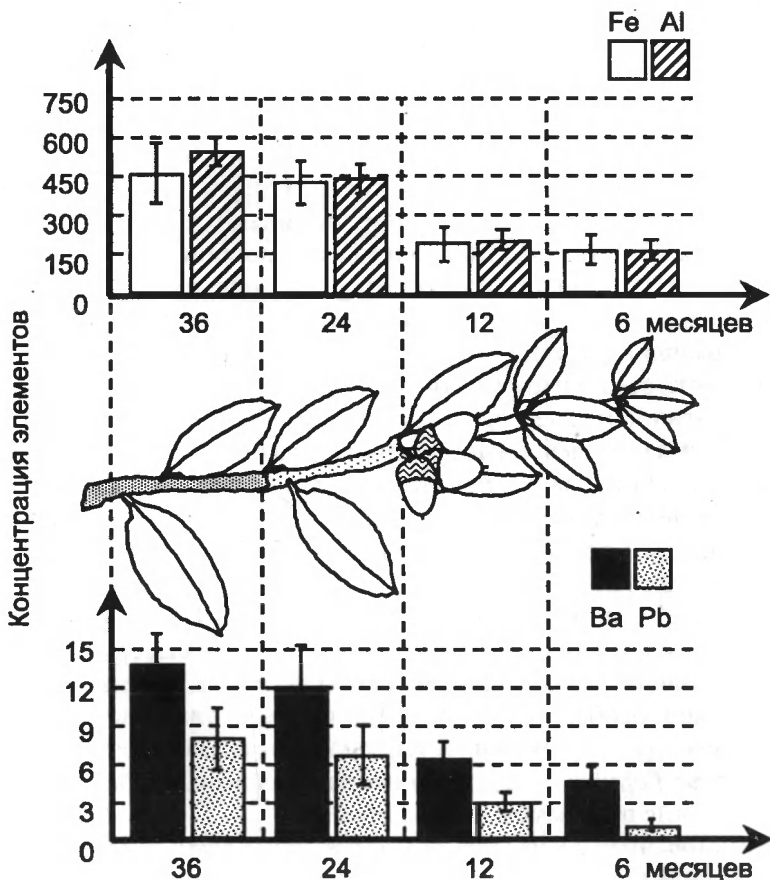


Рис. 10.5. Средние концентрации железа, алюминия, бария и свинца в разновозрастных листьях *Quercus ilex*, собранных на расстоянии 1 м от периферии кроны (смешанная проба листьев, собранных со стороны, обращенной к улице, и с противоположной стороны)

Кроме того, у листьев древесных видов иногда обнаруживается уменьшение толщины листовой пластинки при большей площади ее поверхности (в переводе на сухой вес) по мере продвижения от периферии в глубь кроны, где намного темнее, – за счет этого компенсируется недостаточность освещения. Например, у каменного дуба «теневые» листья могут быть почти вдвое крупнее тех, что находятся в самых освещаемых периферических частях кроны. Поэтому, чтобы по возможности снизить влияние подобных биотических эффектов на результаты биомониторинга, весьма важно подробно указать в протоколе отбора материала, какое минимальное число листьев собрано, в какой части кроны и при какой экспозиции, а также их размеры и вес.

Процедуры стандартизованного отбора проб листьев и оценки возможностей использования для биомониторинга некоторых видов многолетних трав подробно изложены в работе В. Эрнста и С. Лелупа [35]. При этом было показано, что даже те растения, которые имеют опушенные листья, существенно различаются и по их способности к аккумуляции следовых элементов вообще, и к накоплению металлов, поступающих из атмосферы в виде частиц, в частности. Лишь небольшое количество информации на этот счет удалось получить с помощью растения *Rubus caesius*, стебли которого стелются по поверхности земли и имеют соответственно меньшее аэродинамическое сопротивление, чем травы с их вертикальными побегами [36].

Несмотря на отмеченные трудности, для биомониторинга глобальных и локальных загрязнений был предложен вид-космополит – обыкновенный одуванчик (*Taraxacum officinale*) – лекарственное растение, иногда употребляемое и в пищу [37]. С помощью этого вида в Европе удалось получить достаточно надежные результаты, и для него разработаны стандартизованные процедуры [37]. Как и *Sambucus nigra*, *Ailanthus altissima*, *Urtica dioica*, обильные на пустырях, одуванчик представляет собой один из самых удобных для целей мониторинга видов, особенно для сельских и промышленных районов. В последнем случае рекомендуется также по возможности использовать листья *Populus nigra*, тем более что для этого вида разработаны весьма четкие процедуры отбора проб [1].

Обыкновенная сосна (*Pinus sylvestris*), бук (*Fagus sylvatica*) и обыкновенная ель (*Picea abies*) перехватывают основную часть атмосферных следовых элементов в лесных экосистемах Северного полушария. В Европе и Северной Америке для этих видов разработаны специальные методы пробоотбора и получено довольно много данных об уровнях содержания следовых элементов в их листьях или

хвое (16–20, 29, 38–41). Кроме того, недавно были определены типичные значения содержания следовых элементов в хвое текущего года разных видов сосны и листьях *Robinia pseudoacacia* и *T.officinale* из сравнительно малозагрязненных районов центральной Италии с небольшими следами загрязнения частицами почвы (табл. 10.1).

Для исследований в региональном масштабе рекомендуется использовать обычные виды деревьев, обладающих высокой способностью к аккумуляции поллютантов в листьях. Это виды *Betula*, *Quercus*, *Robinia*, *Alnus*, *Acer*, *Carpinus*, *Corylus*. Некоторые из них, наряду с *Tilia*, *Malus*, *Celtis* и *Aesculus*, оказались весьма полезными для мониторинга следовых элементов в условиях городов.

Таблица 10.1.

Типичное содержание (мкг/г сухого веса) следовых элементов в листьях или хвое растений из слабозагрязненных районов (загрязнение частицами почвы маловероятно)

Элемент	<i>Pinus spp.</i>	<i>Robinia pseudoacacia</i>	<i>Taraxacum officinale</i>
	одногодичная хвоя	Листья	Листья
Ag	0,10	0,06	0,04
Al	130,00	100,00	200,00
As	0,20	0,06	0,13
B	18,00	15,00	10,00
Ba	1,50	5,00	15,00
Br	3,50	4,00	12,00
Cd	0,06	0,05	0,07
Co	0,10	0,10	0,15
Cr	0,80	0,70	0,50
Cu	4,00	7,00	9,00
Fe	100,00	90,00	180,00
Hg	0,06	0,09	0,10
Mn	40,00	70,00	50,00
Mo	0,50	10,00	0,20
Ni	1,00	0,60	2,00
Pb	1,00	0,80	2,00
Sb	0,02	0,04	0,05
Sr	6,00	10,00	15,00
V	0,70	0,50	1,00
Zn	35,00	30,00	40,00

Пассивный мониторинг с использованием коры деревьев

Вследствие того, что листья непосредственно подвергаются воздействию атмосферных поллютантов и минимально контактируют с почвой, именно листья чаще, чем другие части деревьев, используются для биомониторинга. Однако в 1970-е годы некоторые исследователи начали использовать кору деревьев (показатели рН, электропроводность, содержание серы) в качестве индикатора кислотности среды [42, 43]. Целый ряд факторов оказывает влияние на значения рН коры дерева: это вид, возраст и физиологическое состояние дерева; толщина анализируемого образца коры; природа субстрата, на котором дерево растет. Значения рН и проводимости коры часто коррелируют также со средним уровнем содержания SO_2 в воздухе. Было показано, что это особенно справедливо для экстрактов коры лиственных деревьев, значения рН которых в фоновых районах обычно выше и менее вариабельны, чем таковые экстрактов коры хвойных [44]. В целом, однако, для индикации уровня содержания сульфатов больше подходит показатель электропроводности, а не значения рН [45]. Такие корреляции в принципе могут быть весьма полезны; эти исследования показали, что мертвые клетки наружной коры деревьев действительно могут накапливать поллютанты из атмосферы. Поэтому в последние десятилетия кору стали широко использовать для биомониторинга атмосферных следовых элементов [46–53].

После 1970 г. интерес исследователей сместился с изучения коры лиственных деревьев в сторону хвойных пород, в частности потому, что кора хвойных состоит из нескольких слоев, нарастающих изнутри ствола. У *P. sylvestris*, например, годичный прирост слоя занимает примерно половину поверхности ствола, так что один слой формируется в среднем за два года [51]. Поскольку каждый новый слой хорошо защищен от воздействий внешней среды, изучение слоев коры может, вероятно, выявить картину пространственно-временных трендов в изменении содержания элементов, если исходить из того, что элементы накапливаются только на поверхности коры, а их вертикальный перенос (активный или пассивный) не происходит. Исследование [46] уровней содержания свинца в коре сосны *P. sylvestris* и в талломах растущего на ней лишайника *Hypogymnia physodes* вблизи трассы с интенсивным движением показало, что концентрации свинца в коре четко коррелировали с интенсивностью движения транспорта и превышали его концентрации в лишайниках, причем содержание металла в последних, как ни удивительно, не зависело от загруженности трассы.

Предполагается, что элементы накапливаются в коре в результате их сухого выпадения, импакции принесенных ветром частиц или со стволowym стоком, тогда как основными механизмами выноса, вероятно, являются отталкивание частиц и их вымывание стволowym стоком (рис. 10.6). Обычно предполагается, что перенос элементов из корней или ассимилирующих органов в кору практически отсутствует. Действительно, измерения магнитной восприимчивости частиц Fe_3O_4 , которые образуются при горении (при температурах выше $800^\circ C$) и являются загрязнителями атмосферы, показали, что такие частицы накапливаются только в наружном слое коры [51]. Причина этого заключается в том, что эти частицы не поглощаются корнями (поскольку не растворяются в почвенном растворе), а магнитные свойства проявляются у частиц с минимальными размерами около 50 мкм, которые слишком велики для их вертикального переноса.

Кору деревьев часто используют для мониторинга выпадения свинца и других элементов в районах с очень высоким уровнем загрязнения – там, где трудно (или невозможно) найти мхи, лишайники или подходящие листья растений. Например, в Италии мы строили карты загрязнения (в том числе для определения оптимальных мест размещения приборов для индикации уровня загрязнения в городах и вокруг них), используя для анализа талломы эпифитного лишайника *Parmelia caperata*, растущего на стволах деревьев *Olea sativa* в менее загрязненных районах, и самый верхний слой коры оливковых деревьев в городах и промышленных районах – там, где лишайников нет (в «лишайниковой пустыне»). В другом случае мы анализировали распределение элементов в коре дубов *Q.ilex*, растущих на улицах Сиены. Было установлено, что наибольшее количество свинца содержится в самом верхнем (2–3 мм) слое коры; при этом, как и в случае листьев, экспозиция роли не играла (табл. 10.2). Сравнение средних концентраций элементов в коре (см. табл. 10.2) и в листьях одних и тех же деревьев показало, что в коре меньше накапливаются ртуть, марганец и магний, а значительно лучше – кадмий, свинец, медь, цинк, алюминий и железо. Кроме того, показатели содержания свинца, кадмия, меди, цинка и железа в коре старых дубовых ветвей оказались значительно выше, чем в молодых побегах тех же деревьев. Однако содержание алюминия в дубовой коре превышало его количество в листьях более чем в три раза, поэтому для адекватности сравнения (см. главу 5) нужно было выяснить, какая часть поступления элемента в кору и листья идет за счет частиц почвы. К сожалению, в отличие от листьев, промывка проб коры в дистиллированной воде обычно приводит к потере значительной части (30–70%) всех изучаемых элементов.

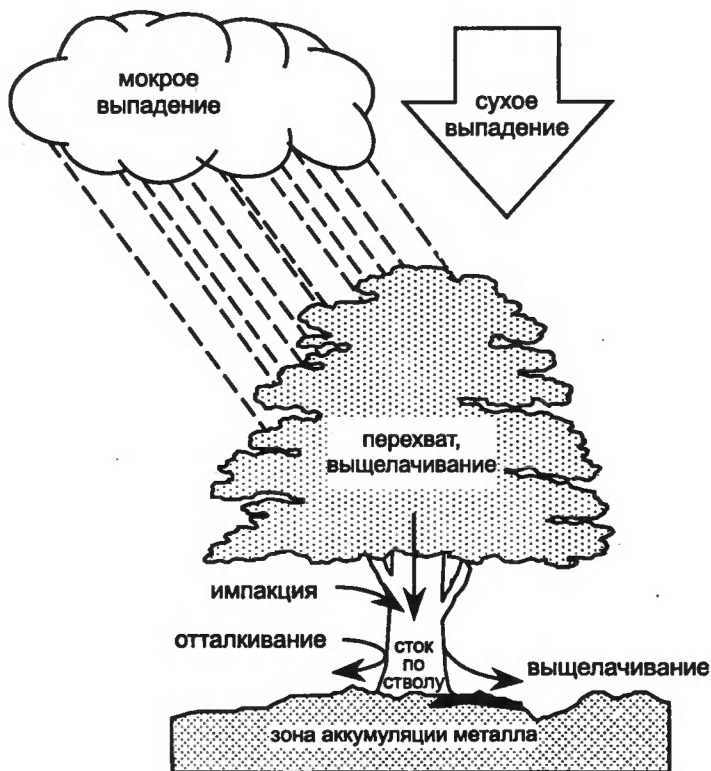


Рис. 10.6. Схема процесса накопления элементов в коре деревьев и подстилке (в радиусе влияния стволового стока)

Таблица 10.2.

Средние концентрации (мкг/г сухого веса) следовых элементов в наружном (3–4 мм) слое коры дуба

Ствол дерева	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Al	Fe	Mn	Ni
обращенный к дороге	0,08 ±0,06	0,60 ±0,22	434 ±282	73,2 ±38,7	105 ±19	2,67 ±0,87	1578 ±537	1522 ±579	68,1 ±23,9	1,05 ±0,35
обращенный к обочине	0,09 ±0,05	0,67 ±0,22	472 ±319	94,6 ±55,3	119 ±36	2,76 ±0,93	2015 ±1330	1604 ±709	87,0 ±46,3	1,06 ±0,40
обе стороны	0,08 ±0,05	0,63 ±0,21	45 ±285	82,9 ±45,8	112 ±27	2,71 ±0,85	76,7 ±35,2	1558 ±609	76,7 ±35,2	1,05 ±0,35

Примечание. Пробы отбирали со стороны ствола, обращенной к дороге, и с противоположной («защищенной») стороны

В целом, результаты биомониторинга следовых элементов показывают, что кора деревьев разных видов вполне подходит для мониторинга загрязнения атмосферы свинцом, медью, кадмием и цинком в районах значительного загрязнения среды: вблизи металлургических заводов, рудничных отвалов, дорог и т.д. Кроме того, с использованием коры ели (*Picea abies*) и сосны (*P. sylvestris*) в центральной Европе были выполнены исследования регионального масштаба [46]. Например, анализ образцов наружного (3–5 мм) слоя коры, собранного на высоте около 1,6 м над землей с 60-летних деревьев ели из центральной Германии (где сильно влияние антропогенных источников) и с фоновых участков в равнинной северной Польше и в тайге на западе России показал, что на загрязненных территориях содержание серы, железа, свинца, меди и никеля в коре заметно выше. Для кадмия и цинка таких явных закономерностей обнаружено не было, возможно, потому, что они (как и марганец) были представлены в виде хорошо растворимых соединений. Напротив, соединения железа, хрома и свинца имели низкую растворимость, и концентрации их в коре коррелировали друг с другом. Наконец, анализ данных о содержании металлов с помощью методов факторного и кластерного анализов позволил оценить характер региональных рисунков выпадения элементов с учетом характеристик элементов и особенностей изучаемых участков [51].

Чем глубже внутрь коры, тем слои коры моложе; так что разделение отдельной пробы на несколько частей по слоям дает возможность оценить временные изменения уровней загрязнения воздуха в данном месте. Исходя из этого, для исследования образцов коры сосны была применена техника РИХЕ: часть образцов относилась к 20-летнему отрезку времени до 1912 г. (бревна из коттеджа, построенного в этом году), другая – к 20-летию перед 1980 г. (живые старые 100–120-летние деревья) [48]. Для «старых» проб коры не удалось обнаружить ясных временных трендов, за исключением некоторого повышения содержания кремния и калия. Напротив, при исследовании «новых» образцов (перед 1980 г.) было выявлено повышение концентраций кальция, железа и марганца. Эти результаты хорошо совпадают с теми, что были получены при анализе опавшей хвои, поэтому было высказано предположение о том, что эти тренды отражают изменения, происходившие в окружающей среде.

Таким образом, приведенные работы показывают, что можно использовать кору деревьев для исторического мониторинга выпадения элементов, а также для широкомасштабных исследований.

Однако некоторые практические проблемы ограничивают исследования такого плана. По мнению А. Волкенхорста с соавторами [50], основными трудностями являются следующие:

1) внешние биотические воздействия (например, повреждение коры насекомыми или обрастание коры эпифитными организмами);

2) внутренние биотические факторы (например, различия структуры поверхности коры и значений рН влияют на поглощение и передвижение элементов, а также их возможный перенос внутрь ствола);

3) абиотические проблемы, связанные с непостоянством количества и химического состава дождевых потоков, на которые, в свою очередь, влияют структура кроны и ветвления, структура поверхности коры (хотя как именно влияют эти факторы, остается неясным);

4) недостаточно разработанные процедуры отбора проб, а также недостаточность информации относительно пригодности использования для целей мониторинга коры разных видов деревьев.

Тем не менее, учитывая личный опыт проведения мониторинга с помощью коры бука, каштана и нескольких видов дуба [49, 53], можно высказать несколько практических соображений. Во-первых, нужно тщательно выбирать вид и возрастной класс деревьев, принимая во внимание характер их распределения в районе исследований, особенности морфологии коры, степень покрытия эпифитными организмами и поврежденность животными. Во-вторых, чтобы получить представительную выборку, нужно собрать существенное количество образцов коры, причем достаточной толщины (не менее 5 мм), в разных частях ствола и на определенной высоте (обычно 1,5 м); при этом поврежденные участки и обрастания собирать не следует. В-третьих, пробы нужно тщательно рассортировать в лаборатории, удаляя посторонние примеси и эпифиты, подобрав для анализа кусочки одинаковой толщины. Анализ тщательно гомогенизированных проб должен включать также определение содержания алюминия и/или титана, поскольку значительная часть элементов в коре может происходить из занесенных ветром частиц почвы; без определения этой части во многих случаях оказывается невозможно определить, какое количество элементов поступает собственно из атмосферы. Также невозможно будет сравнивать данные по разным деревьям, как и данные по содержанию элементов в коре и в листьях или других частях растений.

Долгосрочный мониторинг загрязнения металлами с помощью годовичных колец

Там, где климат характеризуется сезонностью, камбий в стволах деревьев активен весной и летом, когда он формирует слой новой древесины на внешней поверхности ствола; осенью и зимой камбий неактивен. Такие ритмические флуктуации скорости деления клеток обуславливают формирование годовичных колец, легко различимых на поперечном срезе ствола многих видов деревьев. Влияние сезонности и погодных условий на ширину колец были установлены еще Леонардо да Винчи в XVI веке, однако дендрохронология как наука о датировании годовичных колец деревьев появилась лишь в первые десятилетия XX века. С того времени исследователи научились получать информацию о климатах прошлого и разного рода изменениях в окружающей среде на основе исследования признаков строения колец. Естественно, что информация о том, как появляются в растениях различные элементы и что с ними происходит во времени, оказалась интересной для этой науки; в итоге сформировался новый подход к проблемам биомониторинга, основанный на химическом анализе годовичных колец: дендрохимия или дендроанализ [47, 54–65]. В основе этого подхода лежит представление о том, что результат химического анализа годовичного прироста древесины должен отражать химический состав той среды, в которой происходило формирование колец, а впоследствии этот состав древесины сохраняется. Понятно, что для успеха таких ретроспективных исследований судьбы химических элементов должны соблюдаться следующие условия: чтобы элементы поглощались в количествах, пропорциональных их концентрациям в окружающей среде, чтобы элементы в растущей древесине накапливались и сохранялись без последующей ремобилизации; чтобы характер радиального распределения элементов в стволе сохранялся постоянным в течение достаточно длительного времени в разных частях одного ствола и в разных стволах деревьев одного вида в одном месте.

В полевых условиях очень трудно проверить, соблюдаются ли эти условия, поэтому в работах с использованием годовичных колец уделяется внимание лишь некоторым из них. После исследования путей поступления элементов в деревья и внутренних факторов, влияющих на скорость отложения элементов внутри годовичных колец, Н. Лепп [54] пришел к заключению, что анализ годовичных колец деревьев – это весьма эффективный и простой способ изучения истории загрязнения металлами. Однако при использовании этого метода необходимо знать те физиологические процессы, которые влияют на

элементный состав годовых колец. К сожалению, 20 лет спустя, внимательно изучив публикации по результатам дендроаналитических исследований, Дж. Хэйджмейер [62] пришел к выводу, что биомониторинг по годовым кольцам пока имеет лишь «предварительный» статус.

Как уже говорилось в предыдущих главах, видовые особенности растений, как и химические формы элементов, играют очень важную роль в том, какое количество и какие элементы могут перемещаться внутри растения после их поглощения корневой системой. Хотя транспирационный ток – это основной путь движения ионов вверх по ксилеме, возможно также образование некоторых органических лигандов (например, аминокислот), природа и количество которых может меняться на протяжении периода формирования колец, и которые могут по-разному влиять на процессы переноса элементов или включения их в ткань древесины [54, 59, 62]. Кроме того, разные виды деревьев различаются по типу строения древесины и характеру транспорта воды внутри ствола [66]. Например, по древесине хвойных и по рассеянно-сосудистой древесине таких покрытосеменных, как клены и тополя вода перемещается через несколько колец внешней части ствола, тогда как у тех видов, которые имеют кольцесосудистую древесину (например, с более длинными элементами ксилемы и крупными просветами), как у *Quercus* или *Fraxinus*, ток воды происходит в основном по внешнему годовому кольцу.

Кроме поступления элементов из почвы и последующего их переноса в ткани древесины вместе с транспирационным током, поглощение металлов может происходить и через листья, а элементы могут попадать в ствол путем переноса по флоэме. К тому же, как отмечалось в предыдущем разделе, нельзя полностью исключить и прямое поступление элементов в виде растворимых соединений непосредственно в ствол; действительно, такое поглощение отметили Н. Лепп и Г. Доллард [67] для растворимой формы свинца ^{210}Pb и затем наблюдали медленное латеральное передвижение этих соединений в покоящихся и возвращающихся к активному состоянию сегментах ряда видов лиственных деревьев. На основании этих наблюдений была высказана гипотеза о том, что у лиственных пород деревьев прямое поступление элементов через ствол может быть в действительности основным путем, по крайней мере, в течение зимних месяцев.

Радиальное движение воды, которая может растворять и переносить элементы в более старые кольца или вымывать их из них, вероятно, является основным физиологическим процессом, ограничивающим возможности применения анализа годовых колец для

восстановления истории загрязнения. Годичные кольца прироста пересекаются живыми клетками (лучами), которые проходят в радиальном направлении от камбия к сердцевине. У некоторых видов деревьев эти лучи участвуют в накоплении и транспорте веществ, вероятно, связанном с формированием внутренней части ствола (древесины ядра). Последняя формируется мертвыми клетками и часто окрашена в темный цвет, поэтому она обычно имеет достаточно четкую границу с внешней живой тканью (заболонью). Одна из гипотез процесса формирования ядерных частей древесины [68] состоит в том, что направленный к центру транспорт по лучам вызывает аккумуляцию токсичных «отходов» на границе сердцевинной ткани, что вызывает медленное отмирание клеток и постепенное увеличение диаметра ядра. Хотя в этой оригинальной гипотезе при обсуждении процессов накопления токсичных веществ на границе древесины не упоминались металлы, сейчас уже можно распространить ее на некоторые другие элементы. Так, в новых исследованиях [62, 69] сообщается о радиальной схеме распределения элементов в стволах, которая сильно зависит от физиологических процессов, связанных с формированием сердцевины деревьев.

Из приведенного короткого обзора следует, что, согласно результатам физиологических исследований, некоторые исходные предположения дендроаналитических методов, вероятно, неверны. Действительно, после 1970-х гг. неоднократно публиковались противоречивые результаты, и удивительно, что, несмотря на разногласия по поводу надежности результатов, за последние десять лет появилось более сотни публикаций на эту тему.

Дж. Хэйждмейер [62] подготовил обзор литературы по мониторингу следовых элементов с использованием годичных колец деревьев, в котором обратил особое внимание на заключения авторов ряда статей относительно ценности дендроанализа для целей мониторинга исторических изменений. Авторы приходили к разным заключениям в зависимости от методологических подходов, условий внешней среды, анализируемого набора элементов, изучаемых видов деревьев. Однако в целом около 9% авторов не упоминали или не пытались оценивать результаты дендроанализа, около 40% утверждали, что этот метод вполне надежен, тогда как 27% сомневались в его достоинствах, а еще 24% считали его непригодным.

Несомненно, что для реалистичной оценки возможностей применения дендроанализа нужны дальнейшие исследования. Однако, учитывая основные физиологические особенности и те сведения, которые были получены в результате успешных исследований, мы

высказываем некоторые предложения с целью повысить надежность будущих работ по дендроаналитическому мониторингу.

1. Везде, где возможно, очень важно выбирать виды деревьев с кольцесосудистой древесиной – дубы, вязы и клены, поскольку у них большая часть воды перемещается только по сосудам древесины текущего года.

2. Образцы колец следует брать только с поперечных срезов срубленных деревьев или с природных буров, чтобы сердцевина тоже была представлена и могла быть учтена при изучении процессов радиального транспорта.

3. Из одного ствола, примерно на высоте груди, следует отобрать несколько горизонтальных срезов, чтобы было достаточно материала для аналитических определений; кроме того, после датирования, срезы нужно разделить на несколько частей по годичным приростам. Для анализа проб коры наиболее подходящим аналитическим методом является РИХЕ-спектроскопия, для которой нужны очень небольшие количества материала. Этот метод позволяет также пошаговое определение (даже внутри одного годичного кольца) в каждом срезе большого числа элементов.

4. Лучше всего проводить дендроаналитический мониторинг в загрязненных экосистемах, где зафиксированы события, которые внезапно изменили характер поступления элементов во внешнюю среду (например, начало или прекращение горных разработок или металлургических производств).

5. Следует учитывать радиальное распределение элементов, даже тех, которые имеют ограниченную подвижность в растительных тканях, так как имеется информация о горизонтальной миграции таких элементов, как ртуть и свинец между кольцами, сформированными в разные годы [62, 70].

6. Как правило, нужно принимать во внимание только долгосрочные тренды характера радиального распределения элементов, поскольку возможно отставание времени включения металла в состав годичного кольца от момента собственно события загрязнения.

К сожалению, эти предложения не гарантируют надежности результатов биомониторинга по годичным кольцам деревьев, и они приведены здесь для того, чтобы повысить шансы на проведение успешных исследований. Мы говорили об изучении подвижности элементов у разных видов деревьев, с привлечением анализа элементного состава заболони, для того, чтобы их можно было рассматривать как возможный полезный инструмент для более реалистичной интерпретации характера распределения общего содержания элементов в древесине [62, 69].

Пристволовой сток элементов и их аккумуляция в подкороновых участках лесной подстилки

В большинстве умеренных и бореальных наземных экосистем подстилка и гумус – это наиболее крупные «резервуары», где накапливаются персистентные поллютанты, причем утечка последних отсюда происходит крайне медленно или не происходит совсем [71, 72]. Так, получены данные о том, что в грубом гумусе хвойных и лиственных лесов содержание свинца, ванадия и полиароматических углеводородов (ПАУ) значительно выше, чем концентрации их во мхах, лишайниках и высших растениях из тех же экосистем [27]. Кроме того, в ряде статей, опубликованных после 1970 г., представлена информация о том, что по всей Европе и в Северной Америке отмечается постепенное увеличение содержания свинца в органических горизонтах лесных почв [73–76]. Скорости накопления оцениваются от нескольких десятков до сотен грамм на гектар за год, в зависимости от расстояния от источников эмиссии, высоты экосистемы над уровнем моря, а также ряда климатических и других факторов внешней среды. Кроме того, для свинца характерно длительное время пребывания в лесной подстилке (100–500 лет), так что резкое снижение уровня использования свинец-содержащего горючего в ряде развитых стран в 1980-е годы на сегодняшний день пока не нашло отражения в снижении содержания этого металла в лесной подстилке. Тем не менее, в 1990 г. А. Фридлэнд с сотрудниками [19] провели повторное (после 1980 г.) обследование ряда районов на северо-востоке США и обнаружили в образцах лесной подстилки снижение запаса свинца (12%) и его концентраций (17%). Это изменение во времени не могло быть связано с использованием более точных аналитических методов или увеличением массы подстилки (то есть, «растворением»); наиболее правдоподобным представляется объяснение этого за счет убыли количества свинца, содержащегося в органических веществах лесной подстилки (примерно 130 грамм на гектар в год за десятилетие с 1980 по 1990 год). В другом исследовании Е. Миллер и А. Фридлэнд [77] привели результаты аналитического сравнения образцов почвенной органики, отобранных в 1966, 1980 и 1990 гг. в лесных экосистемах, расположенных на разной высоте над уровнем моря, оценивая общее поступление свинца из антропогенных источников за период с начала индустриализации; по их расчетам, время пребывания свинца в почве оказалось значительно короче, чем сообщалось раньше, и продолжительность его увеличивалась с высотой (от примерно 17 лет в лиственных лесах до 77 лет в елово-пихтовых лесах

субальпийского пояса). Эти авторы, вопреки преобладающему представлению, полагают, что большие количества свинца, попавшего в леса между 1950 и 1980 гг., перераспределялись по почвенному профилю, а не были связаны в течение всего времени (несколько столетий) с одним и тем же органомным горизонтом почвы. Более того, расчеты, выполненные этими авторами для определения отрезков времени, в течение которых происходит перенос свинца между почвенными горизонтами, привели их к заключению, что большая часть свинца, сохраняющегося в лесных экосистемах, по-видимому, начнет высвобождаться и поступать в поверхностные воды начиная с середины XXI века.

Однако были получены и совершенно иные данные относительно содержания свинца в составе нескольких видов растений, в составе органических веществ лесных почв и в торфе близлежащих ombrotrophic болот, причем градиент был прослежен как во времени (1982–1992), так и в пространстве (южные и центральные районы Норвегии) [20]. Было показано, что содержание свинца в лесной растительности существенно снизилось на всех изученных участках вслед за снижением его содержания в воздухе примерно на 70%; за это время количество свинца в поверхностных горизонтах почв и в торфе не изменилось. При анализе тех же проб определяли также содержание цинка, меди и кадмия, и выяснилось, что все показатели и в 1982, и в 1992 г. в южных районах Норвегии были выше, чем в центральных. В то же время, за эти 10 лет не произошло заметных изменений этих величин, хотя поступление этих элементов из воздуха существенно снизилось: цинка – на 26%, меди – на 40%, кадмия – на 51% [20].

Имея целью долгосрочный мониторинг следовых элементов, достаточно трудно обеспечить сбор репрезентативных проб гумуса и лесной подстилки, так как биологические процессы, происходящие при функционировании корневой системы и разрушении органики, могут быть причиной весьма заметных различий (как во времени, так и в пространстве) в физико-химических характеристиках образцов; столь же трудно учесть и эффект неравномерного распределения опада или затеняющее влияние листвы. Например, давно известно, что кислая среда или повышенное содержание металлов в почве тормозят разложение органических веществ и другие биологические процессы в почве [78, 79]. Образование разных микроместообитаний внутри почвенной подстилки, заселяемых разными сообществами живых организмов, также может происходить под влиянием веществ, оседающих из атмосферы и не задержанных листвой кроны. А в почвах, находящихся под влиянием стока осадков по стволу, в присутствии большего количества воды и разных ионов, сообщества микро-

организмов формируются иначе, чем на тех участках, куда поступает только вода с листьев. Там, где выпадение загрязняющих веществ достаточно велико, смывы с листьев и выщелачивание веществ из ливствы и коры могут приводить к существенному изменению химического состава даже глубоких горизонтов почвы. Так, сообщалось об изменении состава растительных сообществ вокруг стволов деревьев, причем часто в них присутствуют виды, указывающие на более высокую кислотность почвы [80–82].

Количество воды, стекающей по стволу, изменчиво; оно зависит от интенсивности, продолжительности и состава выпадающих дождей, а также от многих особенностей дерева (места его произрастания, вида, высоты, размера кроны, числа и наклона ветвей, диаметра ствола, строения коры и т.д.). Согласно некоторым данным, общее количество воды, стекающей по стволам, в наиболее распространенных типах леса обычно не превышает 3% общего количества поступающей дождевой воды. Несмотря на такую малую долю, со стоком часто связывают узколокальные участки с повышенной кислотностью и повышенным содержанием микроэлементов, окружающие основания стволов. Такие небольшие местообитания под старыми деревьями часто используют для изучения таких явлений, как подкисление почвы, изменения состава растительных сообществ, особенностей почвенной биологии и накопления здесь металлов [82–86]. Большая часть таких исследований проводилась в буковых лесах, которые очень широко распространены в центральной Европе, а также растут в горных районах Средиземноморья. Кроме того, кора буков очень гладкая, а благодаря вертикальной направленности ветвей буков более 10% всех осадков, по-видимому, просто стекает по стволам вниз. Учитывая эти и другие особенности, В. Главак с коллегами [83] описали три группы местообитаний в буковых лесах, различая их по тому влиянию, которое оказывают стволые стоки на условия жизни вокруг стволов:

- 1) местообитания, на которых не видны различия между участками, подверженными влиянию ствольного стока, и участками, расположенными на некотором удалении от стволов (то есть не просматриваются признаки подкисления почвы или накопления следовых элементов);
- 2) участки, где явно прослеживаются признаки аккумуляции металлов в гумусовом слое вокруг стволов, но признаки подкисления отсутствуют;
- 3) местообитания с четкими признаками подкисления почвы и накопления металлов (так что участки непосредственно вокруг стволов и несколько отдаленные от них различаются достаточно сильно).

Для мониторинга следовых элементов в лесной подстилке обычно отбирают образцы с поверхности почвы (глубина 3–5 см) из-под старых буковых деревьев, на расстоянии 5–10 см от основания ствола. Часто отбирают также контрольные пробы почвы – несколько дальше от ствола, чтобы можно было сравнить участки, подверженные влиянию стока по стволу, с теми, которые получают только дождевую воду, проходящую сквозь листву. Как правило, обменные формы элементов экстрагируются из самой тонкой (менее 3 мм) фракции каждого почвенного образца с помощью хлористого аммония, ЭДТА или разбавленных кислот. Поскольку весьма важным акцептором большинства металлов в почвах являются органические вещества, важно нормализовать результаты, особенно для сравнения образцов с разным содержанием гумуса или для заключений об уровне загрязнения атмосферы. Основываясь на этом, Х. Джочхейм с сотрудниками [85] отбирали по 10 проб почвы с каждого из нескольких участков и обнаружили линейную регрессию между уровнями органического вещества и показателями содержания металлов. Отсюда, зная средние показатели содержания гумуса и линейную связь двух характеристик, можно определить соответствующие значения концентраций элементов для каждого участка. В результате такой работы было установлено, что там, где имеется влияние стволового стока, содержание свинца и меди значительно выше и отражает основные источники эмиссии металлов, преобладающие климатические условия и высоту над уровнем моря. Сравнительный анализ образцов, собранных у основания стволов старых буков в районах с разным уровнем загрязнения (сильное в центральной Европе, например, в районах Рура или Северного Гесса, и значительно меньшее на юге Европы, например в Пиренеях и на Корсике), показал, что при меньшем загрязнении местности и уровень содержания свинца и меди намного ниже. На юге Италии, где свойства почв в буковых лесах способствуют связыванию металлов (благодаря высокому содержанию органических веществ и хорошим буферным условиям), концентрации свинца и меди очень низки [84].

Основываясь на этой работе и принимая уровень стандартного содержания гумуса равным 30%, была предложена система классификации буковых лесов по показателям содержания свинца и меди в почвах вокруг оснований стволов деревьев [85].

Заключение

Недостаток или избыток поступления некоторых следовых элементов в лесные экосистемы, несомненно, имеет отношение к процессам деградации лесов, в последние десятилетия описанным для ряда экосистем Северного полушария. Однако наши познания о поступлении и циркуляции многих элементов в наземных экосистемах, особенно их поглощении высшими растениями и дальнейшем переносе, все еще недостаточны для того, чтобы можно было с достаточной надежностью использовать разные части растений как аккумулятивные биоиндикаторы или хотя бы предсказывать отдаленные последствия воздействия находящихся в воздухе поллютантов.

Высшие растения поглощают элементы через корни, листья и, возможно, также через кору, поэтому трудно разделить, что именно поступает из воздуха и что – из почвы, и, соответственно, стандартизировать процедуры биомониторинга. Кроме того, представляется весьма привлекательным использование для этих целей коры и годичных колец деревьев, однако и здесь нужно быть очень осторожным с оценками.

Предшествующее обсуждение вопросов поглощения элементов высшими растениями и последующих процессов их переноса (включая радиальный перенос) показало, что разработка стандартизированных процедур отбора проб для целей мониторинга послужила стимулом для новых исследований физиологических процессов, оказывающих влияние на элементный состав органов растений, имеющих разные физиологические функции и потребности. В следующей главе будет показано, что результаты мониторинга внешних условий с использованием растений не только позволяют установить характер выпадения элементов или выявить источники эмиссии, но оказываются весьма полезны и при изучении пищевых цепей, а также при определении скоростей переноса элементов в разных экосистемах.

Литература

1. Wagner G. Large-scale screening of heavy metal burdens in higher plants. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:425-434.
2. Deu M, Kreeb KH. Seasonal variations of foliar metal content in three fruit tree species. In: Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:577-591.
3. Larsen BR. Physical and chemical processes of air pollutants intercepted by leaves. *RISII* 1987; M-2647:7-27.

4. Grace J, Ford ED, Jarvis PG, eds. Plants and their Atmospheric Environment. Oxford: Blackwell Sci Publ., 1979.
5. Harrison RM, Chirgawi MB. The assessment of air and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants I. Use of a filtered air growth cabinet. *Sci Total Environ* 1989; 83:13-34.
6. Harrison RM, Johnston WR. Experimental investigation of the relative contribution of atmosphere and soils to the lead content of crops. In: Coughtrey PJ, Martin MH, Unsworth MH, eds. *Pollutant Transport and Fate in Ecosystems*. Oxford: Blackwell Sci Publ., 1987:277-289.
7. Chamberlain AC. Fallout of Pb and uptake by crops. *Atmos Environ* 1983; 17:693-706.
8. Bergkvist B, Folkesson L, Berggren D. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water Air Soil Pollut* 1989; 47:217-286.
9. Hovmand MF, Tjell JC, Mosbæk H. Plant uptake of airborne cadmium. *Environ Pollut* 1983; 30:27-38.
10. Kinnersley RP, Shaw G, Bell JNB et al. Loss of particulate contaminants from plant canopies under wet and dry conditions. *Environ Pollut* 1996; 91:227-235.
11. Chamberlain AC. *Radioactive Aerosols*. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1991.
12. Fraley L, Chavez G, Markham OD. Seasonal variations in deposition and retention of cerium-141 and cesium-134 in cool desert vegetation. *J Environ Radioactivity* 1993; 21:203-212.
13. Less NL, McGregor A, Jones DW et al. Fluorine uptake by grass from aluminium smelter fumes. *Int J Environ Stud* 1975; 7:153-160.
14. Browne CL, Fang SC. Uptake of mercury vapor by wheat. An assimilation model. *Plant Physiol* 1978; 61:430-433.
15. Heinrichs H, Mayer R. The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J Environ Qual* 1980; 9:111-118.
16. Angehrn-Bettinazzi C, Thoni L, Hertz J. An attempt to evaluate some factors affecting the heavy metal accumulation in a forest stand. *Int J Environ Anal Chem* 1989; 35:69-79.
17. Petty WH, Lindberg SE. An intensive 1-month investigation of trace metal deposition and throughfall at a mountain spruce forest. *Water Air Soil Pollut* 1990; 53:213-226.
18. Lindberg SE, Turner RR, Meyers TP et al. Atmospheric concentrations and depositions of Hg to a deciduous forest at Walker Branch watershed, USA. *Water Air Soil Pollut* 1991; 56:577-594.
19. Friedland AJ, Craig BW, Miller EC et al. Decreasing lead levels in the forest floor of the northeastern USA. *Ambio* 1992; 21:400-403.
20. Berthelsen BO, Steinnes E, Solberg W et al. Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *J Environ Qual* 1995; 24:1018-1026.
21. Dörr H, Münnich KO. Lead and caesium transport in European forest soil. *Water Air Soil Pollut* 1991; 57-58:809-818.

22. Mayer R, Ulrich B. Calculation of deposition rates from the flux balance and ecological effects of atmospheric deposition upon forest ecosystems. In: Georgii H-W, Pankrath J, eds. Deposition of Atmospheric Pollutants. Dordrecht: Kluwer Acad Publ., 1982:195-200.

23. Brechtel HM, Balázs Б, Lehnardt F. Precipitation input of inorganic chemicals in the open field and in forest stands. Results of investigations in the State of Hesse. In: Georgii H-W, Pankrath J, eds. Atmospheric Pollutants in Forest Areas. Dordrecht: Kluwer Acad Publ., 1982:47-67.

24. Mészáros A, Friedland AJ, Haszpra L. Lead and cadmium deposition rates and temporal patterns in central Hungary. In: Lindberg SE, Hutchinson TC, eds. International Conference, Heavy Metals in the Environment. Edinburgh: CEP Consultants Ltd., 1987:44-48.

25. Tjell JC, Hovmand MF, Mosbæk H. Atmospheric lead pollution in grass grown in a background area in Denmark. *Nature* 1979; 280:425-426.

26. Andersen A, Hovmand MF, Johnson I. Heavy metal deposition in the Copenhagen area. *Environ Pollut* 1978; 17:133-151.

27. Thomas W, Rühling E, Simon H. Accumulation of airborne pollutants (PAH, chlorinated hydrocarbons, heavy metals) in various plant species and humus. *Environ Pollut* 1984; 36:295-310.

28. Larsen EH, Moseholm L, Nielsen MM. Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. II: Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood presentation factory. *Sci Total Environ* 1992; 126:263-275.

29. Dushenko WT, Grundy SL, Reimer KJ. Vascular plants as sensitive indicators of lead and PCB transport from local sources in the Canadian Arctic. *Sci Total Environ* 1996; 188:29-38.

30. Voutsas D, Grimanis A, Samara C. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environ Pollut* 1996; 94:325-335.

31. Monaci F, Bargagli R. Biomonitors as a tool to evaluate trace element deposition in complex urban environments. 10th World Clear Air Congress, Helsinki 1995:238-241.

32. Valerio F, Bresciani C, Lastraioli S et al. Metals in leaves as indicators of atmospheric pollution in urban areas. *Intern J Environ Anal Chem* 1989; 37:245-251.

33. Alfani A, Bartoli G, Caserta P et al. Amount and elemental composition of dry deposition to leaf surface of *Quercus ilex* in the urban area of Naples. *Agr Med* 1995; 15:194-199.

34. Monaci F, Bargagli R. Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Pollut* 1997; 100:89-98.

35. Ernst WHO, Leloup S. Perennial herbs as monitor for moderate levels of meta fall-out. *Chemosphere* 1987; 16:233-238.

36. Little P. Particle capture by natural surfaces. *Agri Aviat* 1979; 20:129-144.

37. Djingova R, Kuleff I. Monitoring of heavy metal pollution by *Taraxum officinale*. In Markert B, ed. Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Weinheim: VCH, 1993:433-460.

38. Knabe W. Monitoring of air pollutants by wildlife plants and plant exposure: suitable bioindicators for different immission types. In: Steubing L, Jäger HJ, eds. *Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems*. The Hague: Junk Publ., 1982:59-72.

39. Markert B. Multi-element analysis in a forest ecosystem. Variations in chemical composition of trees and ground flora. *Angew Botanik* 1990; 64:19-36.

40. Vilka L, Aula I, Nuorteva P. Comparison of the levels of some metals in roots and needles of *Pinus sylvestris* in urban and rural environments at two times in the growing season. *Ann Bot Fennici* 1990; 27:53-57.

41. Bargagli R. Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emissions of mercury. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:461-484.

42. Stäxang B. Acidification of bark of some deciduous trees. *Oikos* 1969; 20:224-230.

43. Grodzinska K. Monitoring of air pollutants by mosses and tree bark. In: Steubing L, Jäger H-J, eds. *Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems*. The Hague: Junk Publ., 1982:33-42.

44. Härtel O, Grill D. Die leitfähigkeit von fichtenborken-extrakten als empfindlicher indikator für luftverunreinigungen. *Eur J Forest Path* 1972; 2:205-215.

45. Härtel O. Pollutant accumulation by bark. In: Steubing L, Jäger H-J, eds. *Monitoring of Air Pollutants by Plants. Methods and Problems*. The Hague: Junk Publ., 1982:137-147.

46. Laaksovirta K, Olkkonen H, Älakuijala P. Observations on the lead content of lichen and bark adjacent to a highway in southern Finland. *Environ Pollut* 1976; 11:247-255.

47. Martin MH, Coughtrey PJ, eds. *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution. Land and Air*. New York: Applied Sci Publ., 1982.

48. Raunemaa T, Hari P, Kukkonen J et al. Analysis of the bark of Scots pine as a method of studying enviromental changes. *Water Air Soil Pollut* 1987, 32:445-453.

49. Bargagli R. Assessment of metal air pollution by epiphytic lichens: the incidence of crustal materials and of the possible uptake from substrate barks. *Studia Geobot* 1990; 10:97-103.

50. Walkenhorst A, Hagemeyer J, Breckle SW. Passive monitoring of airborne pollutants, particularly trace metals, with tree barks. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:522-540.

51. Huhn G, Schultz H, Stdrk H-J et al. Evaluation of regional heavy metal deposition by multivariate analysis of element contents in pine tree barks. *Water Air Soil Pollut* 1995; 84:367-383.

52. Türkan I, Henden E, Çelik ü et al. Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialized area in Izmir, Turkey. *Sci Total Environ* 1995; 166:61-67.

53. Loppi S, Nelli L, Ancora S et al. Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate. *Environ Monit Assess* 1997; 45:81-88.

54. Lepp NW. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ Pollut* 1975; 9:49-61.
55. Wardell JF, Hart JH. Radial gradients of elements in white oak wood. *Wood Sci* 1973; 5:298-303.
56. Robitaille G. Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. *Environ Pollut* 1981; 2:193-202.
57. Baes CF, McLaughlin SB. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. *Science* 1984; 224:494-497.
58. Schweingruber FH. *Tree Rings. Basics and Applications of Dendrochronology*. Dordrecht: Reidel, 1988.
59. Bondietti EA, Baes CF, McLaughlin SB. Radial trends in cation ratios in tree rings as indicators of the impact of atmospheric deposition on forests. *Can J For Res* 1989; 19:586-594.
60. Guyette RP, Cutter BE, Henderson GS. Long-term correlation between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red cedar. *J Environ Qual* 1991; 20:146-150.
61. Lukaszewski Z, Siwecki R, Opydo J et al. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentrations in xylem rings of resistant (*Populus marilandica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar. *Trees* 1993; 7:169-174.
62. Hagemeyer J. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical assessment. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:541-563.
63. Forget E, Courchesne F, Kennedy G et al. Response of blue spruce (*Picea pungens*) to manganese pollution from MMT. *Water Air Soil Pollut* 1994; 73:319-324.
64. Watmough SA, Hutchinson TC. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environ Pollut* 1996; 93:93-102.
65. Brackhage C, Hagemeyer J, Breckle SW. Radial distribution patterns of Cd and Zn in stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees analyzed 12 years after a contamination event. *Water Air Soil Pollut* 1996; 90:417-428.
66. Carlquist S. *Comparative Wood Anatomy*. New York: Springer Verlag, 1988.
67. Lepp NW, Dollard GJ. Studies on later movement of ^{210}Pb in woody stems. Patterns observed in dormant and non-dormant stems. *Oecologia* 1974; 16:179-184.
68. Stewart CM. Excretion and heartwood formation in living trees. *Science* 1966; 153:1068-1074.
69. Okada N, Katayama Y, Nobuchi T et al. Trace elements in the stems of trees. VI: comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gak* 1993; 1119-1127.
70. Lodenius M. Biological monitoring of airborne mercury. In: Brasser LJ, Mulder WC, eds. *Man and his Ecosystem*. Proc 8th World Clean Air Congress. Amsterdam: Elsevier, 1989:11-15.
71. Goodman GT, Roberts TM. Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature* 1971; 231:287-292.

72. Rühling E, Tyler G. Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos* 1973; 24:402-416.
73. Van Hook RI, Harris WF, Henderson GS. Cadmium, lead and zinc distribution and cycling in a mixed deciduous forest. *Ambio* 1977; 6:281-286.
74. Heinrichs H, Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *J Environ Qual* 1977; 6:402-407.
75. Siccama TG, Smith WH, Mader DL. Changes in the lead, zinc, copper, dry weight, and organic matter content of the forest floor of white pine stands in central Massachussetts over 16 years. *Environ Sci Technol* 1980; 15:54-56.
76. Friedland AJ, Johnson AH. Lead distribution and fluxes in a high elevation forest in northern Vermont. *J Environ Qual* 1985; 14:332-336.
77. Miller EK, Friedland AJ. Lead migration in forest soil: response to changing atmospheric inputs. *Environ Sci Technol* 1994; 28:662-669.
78. Swift MJ, Heal OW, Anderson JM. *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*. Oxford: Blackwell, 1979.
79. Cotrufo MF, Virzo de Santo A, Alfani A et al. Effects of urban heavy metal pollution on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environ Pollut* 1995; 89:81-87.
80. Andersson T. Influence of stemflow and throughfall from common oak (*Quercus robur*) on soil chemistry and vegetation patterns. *Can J For Res* 1991; 21:917-924.
81. Falkengren-Grerup U. Effect of stemflow on beech forest soils and vegetation in southern Sweden. *J Appl Ecol* 1989; 26:341-352.
82. Wittig R. Acidification phenomena in beech (*Fagus sylvatica*) forests of Europe. *Water Air Soil Pollut* 1986; 31:317-323.
83. Glavak V, Jochheim H, Koenies H et al. Einflub des stammablaufwassers auf den boden im stammfubbereich von altbuchen in unterschiedlich immissionsbelasteten gebieten. *AFZ* 1985; 40:1397-1398.
84. Werner W, Venanzoni R, Wittig R. Trunk base phenomena in Italian beechforests. A comparison with central Europe conditions. *Acta Hcol* 1987; 8:359-374.
85. Jochheim H, Glavac V, Koenies H. Effects of altitude on heavy metal accumulation in soils of beech forest ecosystems. In: Markert B, ed. *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH, 1993:601-612.
86. Turcsányi G, Penksza K, Siller I et al. Sampling in the stemflow and throughfall areas of forests. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:449-464.

СЛЕДОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПИЩЕВЫХ ЦЕПЯХ НАЗЕМНЫХ СООБЩЕСТВ

Введение

Региональный или глобальный масштаб распространения и длительный период пребывания металлов в окружающей среде становятся важными экотоксикологическими факторами. Отдельные компоненты долгоживущих экосистем, таких как леса, чувствительны к влиянию следовых элементов и других стрессовых факторов окружающей среды и подвергают потенциальной опасности сообщества в целом. Кроме того, существует угроза накопления металлов или других персистентных поллютантов до высоких концентраций на критических трофических уровнях или в отдельных видах животных, представляющих одно из звеньев пищевых цепей в наземных сообществах, что также определяет необходимость обратить особое внимание на отдаленные последствия загрязнения экосистем металлами.

Общество начало особенно четко осознавать значение биологических эффектов персистентных поллютантов после выхода книги «Безмолвная весна» [1]. После этого в ряде стран были развернуты исследовательские программы и работы, направленные на регулирование уровней загрязнения природных сообществ; в итоге были достигнуты и существенные результаты в плане улучшения качества окружающей среды. Однако в связи с тем, что в последнее время Агентство по охране окружающей среды США (EPA) особо подчеркивает необходимость оценки биологического риска, связанного с местами хранения отходов [2], основное внимание уделяется самым насущным проблемам и деградированным наземным экосистемам. К сожалению, при этом часто выпадают из виду менее очевидные угрозы, такие как отдаленные последствия выпадения следовых элементов.

В предыдущих главах шла речь о том, как растения реагируют на поступление элементов из почвы или из воздуха; в том числе было отмечено, что грибы и некоторые виды растений без особого вреда для себя способны накапливать большие количества металлов. Однако эти металлы могут быть достаточно опасны для организмов,

стоящих выше в пищевых цепях (включая человека), в пищу которых непосредственно или через ряд промежуточных звеньев попадают загрязненные растения, причем по цепочке может происходить дальнейшее нарастание концентрации вредных веществ. Есть данные, указывающие на признаки дисфункции в развитии, поведении и размножении в некоторых популяциях диких животных. Поэтому нам показалось вполне своевременным посвятить отдельную главу взаимоотношениям растений и животных, в том числе переносу следовых элементов по пищевым цепям – особенно тех, которые являются результатом деятельности людей. Мы обсудим общую картину восприимчивости экосистем по отношению к загрязнению разными элементами, а также представления о критических путях миграции и трофических уровнях и выделим особенно уязвимые виды животных. Особое внимание будет уделено тем животным, которых можно использовать в качестве биоиндикаторов или биомониторов металлов, поступающих из воздуха или почвы. Такие организмы могут играть роль часовых, стоящих на страже здоровья человека и окружающей среды, поставляя важную информацию в дополнение к той, что дает анализ растений и других живых или неживых компонентов наземных экосистем.

Как выяснилось, животные, по сравнению с растениями, значительно менее пригодны для использования в мониторинге следовых элементов в наземных экосистемах, поскольку они подвижны и жизненный цикл их часто непродолжителен (соответственно, ограничено и время накопления элементов). Однако так как биодоступность и передачу элементов по пищевым цепям можно оценить только непосредственным анализом животных тканей, в ряде исследований проводились определения содержания металлов в тканях животных, с целью оценить возможность их использования в биомониторинге накопления элементов в загрязненных экосистемах. В таких загрязненных местах отмечалось снижение биоразнообразия и обилия некоторых видов животных по сравнению с контрольными участками. Однако существенная природная изменчивость животных популяций, как и разнообразие воздействующих факторов среды, часто маскируют реальную значимость эффектов загрязнения. В настоящей главе мы обратим основное внимание на то, в какой степени накопление металлов зависит от пищевых рационов широко распространенных видов животных, размеры которых позволяют проводить аналитические измерения с необходимой точностью, и которые еще ранее были признаны пригодными для использования в такого рода работах. Везде, где удастся, будут даны оценки накопления элементов в связи с пищевыми потребностями видов, учитывая метаболические

пути и экскреторные механизмы организмов в большей степени, чем подразделение на широкие трофические группы (детритоядные, растительноядные, плотоядные).

Как и в случае растений, большое число работ по накоплению металлов почвенной фауной было выполнено при заданных условиях в лаборатории, но здесь в основном будут обсуждаться результаты полевых исследований. Кроме того, для проведения мониторинга, планирования работ, интерпретации и сравнения полученных результатов, будут даны рекомендации по отбору проб и составлению аналитических протоколов, а также проанализирован ряд ключевых публикаций по этому направлению.

Влияние металлов на почвенных беспозвоночных

В любой здоровой почве существует очень большое количество организмов, которые участвуют в разрушении органического вещества, минерализации питательных веществ и циркуляции элементов (см. главу 2). Там, где имеет место высокая степень загрязнения почв металлами, отмечается снижение видового разнообразия, снижение биологической активности (разложения подстилки, почвенного дыхания, минерализации азота), а также пониженная активность некоторых ферментов [3–13]. Ряд исследований указывает на то, что более крупные многоклеточные беспозвоночные, такие как нематоды, клещи, ногохвостки, изоподы, моллюски и особенно дождевые черви, очень сильно страдают от воздействия металлов, хотя разные таксономические группы достаточно существенно различаются по уровню восприимчивости.

Обитателей почвы часто разделяют на группы по их размеру: микрофауна – это простейшие и нематоды; мезофауна (от 200 мкм до 10 мм) и макрофауна (более 10 мм), однако обычно размеры живых организмов и их экологические функции связаны достаточно слабо. В действительности физиологические особенности и жизненный цикл животных часто в значительно большей степени связаны с тем, где они обитают (по профилю почвы), нежели с их размерами [13]. Например, на беспозвоночных, обитающих на поверхности почвы или близко к ней, существенное влияние оказывают колебания температур, изменения влажности и загрязнение почвенного воздуха; так, ногохвостки и дождевые черви, живущие в поверхностном слое почвы, имеют повышенные уровни метаболизма и высокую плодовитость, более выраженную сезонность процессов и большую устойчивость к засухе по сравнению с обитателями более глубоких слоев

почвы [14–16]. Учитывая такие особенности, мы по возможности будем использовать в этой главе экофизиологический подход для оценки того, насколько подходят почвенные организмы для использования их в качестве биоиндикаторов и в мониторинге процессов загрязнения наземных экосистем следовыми элементами.

Почвенные макроорганизмы обычно поглощают металлы вместе с пищей либо через покровы из почвенных растворов или газов. Хотя очень немного известно о том, какие из этих путей более важны, обычно считается, что самым главным является фактор питания организмов определенными органическими веществами, и именно от этого зависит количество металлов, поглощенное разными видами и популяциями, обитающими на одном и том же субстрате. Например, среди почвенных членистоногих – обитателей подстилки – наибольшее количество металлов содержат те формы, которые питаются гифами грибов на поверхности листьев, так как грибы способны накапливать значительно больше элементов, чем любые другие растительные организмы (см. главу 7). Поедание грибного мицелия и измельчение листьев, распространение спор и выделение минерального азота организмами из групп макро- и мезофауны также оказывают влияние на процессы разложения органического вещества. Например, дождевые черви, многоножки и изоподы ускоряют эти процессы тем, что пропускают мертвую растительную массу через свой кишечник, а также разрыхляют слои органики, облегчая дальнейшую работу микроорганизмов. Поэтому любые изменения сообществ почвенных организмов также будут влиять и на биодоступность следовых элементов.

Некоторые крупные беспозвоночные часто особенно чувствительны к загрязнению внешней среды, и индикатором их исчезновения является накопление опада на поверхности почвы. Однако там, где загрязнение отсутствует, некоторые отношения между хищником и жертвой, при которых хищничество зависит от плотности распространения и размеров животных-жертв, могут послужить причиной резкой структурированности их сообществ, при этом наблюдаемые изменения могут выглядеть вполне аналогично картине, вызванной загрязнением среды [13]. Поэтому при изучении влияния загрязнения металлами на почвенную фауну следует рассматривать сообщество в целом, а не отдельные виды, и при этом избегать простых экологических обобщений, предсказывающих особую чувствительность к загрязнению отдельных групп беспозвоночных. Например, было показано, что по отношению к некоторым группам жуков и микроартропод показатель общего обилия не годится для оценки влияния уровня загрязнения, так как снижение численности одних видов может компенсироваться за счет роста числа особей менее чувствительных видов [9]. Однако это не всегда так; для ряда лесных экосистем

было установлено существование обратной зависимости числа видов жувелиц от уровня загрязнения лесов металлами [6, 17, 18].

В целом показано, что в местообитаниях с очень высоким уровнем загрязнения металлами сильнее всего страдают клещи-орибатиды, мягкотелые беспозвоночные (например, черви и нематоды) и жувелицы, меньше – коллемболы и изоподы [6, 9-12, 17-20]. Однако при этом следует иметь в виду, что большая часть работ основана на краткосрочных наблюдениях и касается немногих видов почвенных беспозвоночных.

К настоящему времени нет исчерпывающих данных, объясняющих причины формирования у почвенных беспозвоночных механизмов устойчивости к поллютантам [10]. Однако изучение изменений флоры и фауны в районе с очень высоким уровнем природного загрязнения грубого гумуса свинцом (10–15%) дало основания предполагать, что у ногохвостки *Isotoma olivacea* и клеща *Nanorchestes* sp. формируются адаптации, позволяющие этим видам переносить присутствие свинца в таких концентрациях, которые намного превышают летальные дозы для самых выносливых видов растений [12]. Исследователи отмечали также ряд защитных свойств пищеварительной системы беспозвоночных, таких как способность к детоксикации и устойчивость, обеспечиваемая гепатопанкреасом, а также помещением избытка металла во внутриклеточные гранулы, формируемые в желудке и выделяемые при лизисе клеток [21–23]. Кроме того, для некоторых видов коллембол важными механизмами экскреции металлов из организма считаются линька и обновление кишечного эпителия [24, 25].

Влияние абиотических факторов на растения и деятельность растительоядных насекомых

Как уже отмечалось, старые и мертвые листья обычно содержат внутри и на поверхности большее количество загрязняющих элементов, а некоторые растения накапливают металлы в стареющих листьях перед их сбрасыванием. Поэтому животные, для которых мертвые части растений служат кормом, обычно оказываются под воздействием значительно более высоких концентраций металлов, чем те организмы, которые поедают ткани живых растений. Например, изучение луговой экосистемы вблизи от аффинажного завода показало, что среднегодовое содержание меди в старых листьях *Agrostis stolonifera* было в 4 раза выше, чем соответствующий показатель для свежих тканей того же растения [26]. Численность изопод и олигохет в этом

сообществе была очень низкой, а на поверхности почвы накапливался толстый слой неразложившегося опада. В то же время другие виды растительноядных и хищных беспозвоночных (особенно пауки) страдали от загрязнения значительно меньше [26].

Однако и свежие ткани растений, в которых идет накопление металлов, могут быть токсичны для некоторых растительноядных; хорошо известно, что на сильно загрязненных участках существуют растения-металлофиты, в корнях и побегах которых содержится большое количество металлов, и это защищает их от поедания животными. Например, гусеницы, собранные с растений смолевки (*Silene*) на «чистых» участках, погибли спустя несколько дней после того, как их перенесли на металлоустойчивые растения того же вида, растущие вблизи горной выработки [27]. В этом загрязненном сообществе не удалось найти ни одного из 63 видов беспозвоночных, которые обычно кормятся на корнях, стеблях или листьях этого растения, за исключением сосущего соки флэомы вида тли (*Brachycaudus lychnidis*), в котором также обнаружилось очень высокие концентрации металлов. Было высказано предположение, что этот вид тли, возможно, следует рассматривать как пример коэволюции, когда устойчивость к воздействию металла вырабатывается одновременно у растения и насекомого-вредителя. С другой стороны, в семенах и пыльце растений-металлофитов металлы не накапливаются, поэтому поедающие их беспозвоночные не подвергаются их влиянию [27].

В последние годы в литературе широко обсуждается вопрос о влиянии качества растений на динамику популяций питающихся ими насекомых, особенно в свете распространенной гипотезы, согласно которой растения, находящиеся под неблагоприятным воздействием абиотических факторов, становятся более привлекательными для насекомых-вредителей. Во многих публикациях приведены материалы об изменениях численности растительноядных насекомых, согласно которым пики часто наблюдаются поблизости от источников загрязнения, по соседству с участками, где растения повреждены сильнее всего [28–31]. Кроме того, было высказано предположение, что какие-то биохимические изменения, происходящие в угнетенных растениях, оказываются благоприятными для жизнедеятельности насекомых [32]. Однако часто невозможно проверить, действительно ли корреляция между всплесками численности насекомых и угнетенным состоянием растений связана с изменениями характеристик растений, поскольку другие факторы, оказывающие влияние (в том числе, может быть, и благотворное) на плотность популяции насекомых (например, климатические и погодные условия или естественные враги), могут в то же время выступать в качестве стресс-факто-

ров по отношению к растениям. Наконец, насекомые, различающиеся по характеру питания, по-разному реагируют на обусловленные стресс-факторами изменения в их пищевых растениях, однако полученные к настоящему времени данные пока не позволяют достоверно оценивать значимость снижения паразитизма или хищничества насекомых на растениях во время вспышек их численности в загрязненных местообитаниях [31].

Несмотря на отсутствие достаточной информацией относительно факторов, определяющих зависимость жизнедеятельности насекомых от степени угнетения растений, часто сообщается о том, что численность некоторых видов насекомых в естественных лесных сообществах оказывалась значительно ниже, чем в загрязненных местообитаниях [27–31]. Действительно, некоторые виды встречаются только в местах, где отмечен высокий уровень загрязнения воздуха, фактически становясь индикатором такого загрязнения в индустриальных районах; иногда численность таких видов достигает угрожающих значений [32]. Опубликованные материалы показывают, что нарастание уровня загрязнения в городских и промышленных районах вызывает угнетение растений, на фоне которого возрастает активность вредителей флоры и минирующих насекомых. Возможно, этому способствует повышение содержания азота в тканях угнетенных деревьев [32]. Во многих случаях на загрязненных территориях было отмечено также повышение обилия вредителей камбия, таких как жуки-короеды, хотя эти насекомые обычно встречаются и на тех деревьях, рост которых угнетается целым рядом природных факторов, так что едва ли можно рассматривать этих жуков в качестве индикатора воздействия на деревья загрязненного воздуха. Подобная картина иногда наблюдается и для листоедов, которые часто более активны на деревьях, угнетенных вследствие загрязнения воздуха. С другой стороны, загрязнение хвойных лесов негативно сказывается на деятельности этих насекомых, которые плохо приспособлены к тому, чтобы нейтрализовать аккумулированные в хвое токсиканты. Недавно было высказано предположение о том, что самыми подходящими видами, указывающими на загрязнение воздуха в хвойных лесах, по-видимому, являются тли, живущие на стволиках молодых хвойных деревьев, а также личинки моли, которые повреждают иглы деревьев более старшего возраста, хотя известно также, что на самых «грязных» участках, расположенных в непосредственной близости от источников выбросов, активность повреждающей хвою молей уже не превышает показатели для контрольных территорий [31].

В заключение этого короткого раздела следует отметить, что наиболее достоверные данные о растительноядных насекомых, которых

можно было бы использовать для биоиндикации загрязнения природной среды металлами, были получены в результате кратковременных наблюдений и касаются очень небольшого набора видов насекомых. Кроме того, четкая картина влияния загрязнения воздуха отмечалась лишь непосредственно вблизи источников эмиссии, где многие другие поллютанты также могут присутствовать в очень высоких концентрациях. Поэтому необходимы дальнейшие длительные и регулярные исследования популяций беспозвоночных, которые помогут лучше разобраться в том, каким образом вызванное металлами угнетение растений влияет на жизнедеятельность насекомых.

Растительные позвоночные как индикаторы загрязнения среды металлами

Повышенное содержание элементов в воздухе, почве и растительности может приводить к накоплению их и в тканях травоядных позвоночных, а затем и хищников. Однако большая часть работ по изучению влияния металлов на позвоночных была выполнена в лабораторных условиях, тогда как информации применительно к популяциям диких животных очень мало. На практике, даже в условиях очень высокого уровня загрязнения очень трудно установить реакции травоядных животных на содержание элементов в пище, которые могли бы указать на токсичность (или недостаточность) этих элементов. Разные воздействия редко сопровождаются специфическими клиническими признаками и часто выглядят как потеря аппетита и замедление роста животного. Поэтому признаки накопления металлов часто не удается различить на фоне типичной картины первичного энергетического дефицита либо физиологических реакций на нарушения метаболизма. Даже применительно к умеренной токсичности или дефициту элементов диагноз, опирающийся только на клинические и патологические признаки, может быть неадекватным; необходимо привлекать результаты биохимического анализа тканей и жидкостей животных [34]. Например, анемия часто проявляется в виде сонливости, что также может быть результатом отравления организма селеном, цинком или молибденом либо следствием дефицита железа, меди и еще некоторых элементов. Изменения состава, размера, формы и прочности костей могут отмечаться у животных, корм которых содержит слишком много фтора или молибдена, так и при потреблении корма с недостаточным содержанием цинка, меди или марганца. Наконец, хорошо известно, что степень отравления животных в результате постоянного или длительного употребления кор-

мов с высоким содержанием токсичных металлов может варьировать в зависимости от присутствия в кормах и биодоступности других элементов. Значение взаимодействия разных элементов в кормах известно с тех пор, как было обнаружено (в начале 1950-х), что взаимодействие меди, молибдена и неорганических сульфатов могут быть причиной возникновения у овец хронических отравлений соединениями меди [34].

Степень токсического воздействия металлов на травоядных животных зависит от ряда абиотических и биотических факторов, в том числе от вида и возраста животного и от состава корма. Отравления обычно обнаруживаются только у животных, которые кормятся на геохимически аномальных территориях, либо там, где растения содержат очень много таких элементов как кадмий, медь, молибден и селен; обзор материалов на эту тему можно найти в публикациях [34–36].

Причины заболеваний и гибели домашних животных давно стали связывать с интенсивным развитием промышленности и ростом уровня загрязнения среды, особенно после 1850-х годов. Эта проблема стояла в Англии настолько остро, что в 1878 г. была создана Королевская комиссия, которой надлежало выяснить, сколько скота погибает из-за загрязнения воздуха [37]. Появились также сообщения о вредном воздействии мышьяка, включающие данные об уменьшении численности популяций и гибели диких животных, в частности, оленей и кроликов, на территориях, оказавшихся под влиянием выбросов этого элемента разными заводами (в том числе, выплавляющими серебро) [38, 39]. Затем в Канаде и США были зарегистрированы явления промышленного флюороза (повышенного содержания фтора) в популяциях диких оленей, а в Южной Африке – асбестоза у свободно живущих бабуинов и грызунов в окрестностях разработок месторождений асбеста [40, 41]. В Европе были описаны факты влияния загрязнений на экологию и физиологию травоядных животных, в частности, косули (*Capreolus capreolus*) [42–45]. Было обнаружено, что загрязнение металлами приводит у этого вида к постепенному ухудшению качества рогов, особенно в зимнее время, когда рога у самцов только начинают формироваться. В течение зимы, в районах, подверженных выбросам металлов, самцы косули поглощают, поедая побеги, в несколько раз больше кадмия, свинца и других металлов, чем животные с «чистых» территорий. В отличие от крупного рогатого скота и других травоядных животных, живущих здесь же, косули охотно поедают грибы, а из растений – *Artemisia vulgaris*, *Achillea millefolium*, *Epilobium angustifolium*, которые способны накапливать кадмий и другие металлы, что впоследствии обостряет проблемы для животных [45].

Исследователи полагают, что среди наземных позвоночных в целях экологического мониторинга можно использовать грызунов, изучая их на популяционном уровне [46–48]. То, что мелкие млекопитающие обычно проводят всю свою жизнь в пределах сравнительно небольшой территории, а также высокая численность их популяций, достаточная для статистической достоверности выборок, обеспечивают возможность объективной интерпретации результатов биомониторинга. Кроме того, поскольку на грызунов охотятся большинство хищников (и пернатых, и четвероногих), данные по популяциям грызунов позволяют оценивать возможное влияние поллютантов на экосистему в целом. Однако в процессе изучения влияния, обусловленного загрязнением растительности металлами, необходимо очень тщательно учитывать особенности пищевого поведения разных видов животных и их различия местообитаний. Частота отбора проб также имеет большое значение для обнаружения различий между популяциями с разных экспериментальных участков по численности, показателям роста и размножения и прочим параметрам. Еще одну проблему, затрудняющую оценку влияния металлов, создают животные-мигранты, замещающие на участке его «коренных» обитателей, особенно во время сезона размножения. Поэтому рекомендуется чаще отлавливать зверьков в течение относительно стабильных периодов, применяя для этого размещенные по определенной схеме живоловки с приманкой, не наносящие животным вреда. Отловленных животных метят, регистрируют нужные показатели (вес, пол, длина, репродуктивное состояние и т.д.) и отпускают.

Использование птиц в качестве индикаторных видов также предлагалось неоднократно, поскольку они экологически разнообразны и присутствуют во всех типах местообитаний; среди них есть растительноядные, хищные и всеядные формы. Экология птиц изучена лучше, чем других групп животных; кроме того, благодаря высокой частоте дыхания они весьма чувствительны к загрязнению воздушной среды. В ряде публикаций представлена информация о деградации нескольких популяций птиц из районов с высоким уровнем загрязнения серой, фтором, летучей золой или окислами азота [49–51]. Однако, хотя мониторинг с помощью птиц иногда позволяет обнаружить влияние поллютантов, которое без птиц во многих случаях могло бы остаться незамеченным (как например, проблемы, возникшие вследствие применения пестицидов) [1], птицы не могут указать на первичную причину изменений в среде их обитания [49]. Часто снижение численности птиц в первую очередь зависит от изменения условий среды, например, доступности пищевых ресурсов или убежищ, а не является прямым следствием воздействия токсичных поллютан-

тов из воздуха. Это более всего относится к тем случаям, когда для индикации влияния токсичных металлов пытаются использовать птиц, которые кормятся на тех частях растений (цветках, плодах, семенах), которые обычно содержат очень мало соединений металлов даже в экосистемах с очень высоким общим уровнем загрязнения.

Накопление элементов в наземных беспозвоночных

В последние десятилетия ряд исследователей провели замеры содержания металлов в организмах почвенных беспозвоночных и попытались оценить возможность использования разных видов для биомониторинга загрязнения природной среды [9–12, 17–26]. Для этого выполняется анализ тканей, позволяющий определить степень воздействия элементов на животных, которые аккумулируют их как минимум в каком-то одном органе или ткани. Для элементов, которые не концентрируются в каких-либо конкретных органах или тканях, анализ тканей не позволяет оценить уровень их воздействия на организм. Хотя многие виды наземных беспозвоночных способны накапливать в организме некоторые металлы, лишь немногие из них соответствуют общим критериям пригодности для использования в качестве аккумулятивных биоиндикаторов (то есть, не мигрируют, широко распространены географически, имеют подходящие размеры, темпы накопления элементов в их организмах отражают уровни присутствия элементов во внешней среде, (экофизиологические характеристики хорошо изучены и т.д.) (см. главу 4). Однако, несмотря на многие сложности, ниже приводится обобщение доступных материалов относительно способности определенных групп беспозвоночных к накоплению элементов.

Насекомые

Большинство насекомых не пригодны для использования в биомониторинге, так как они летают, имеют слишком маленькие размеры и короткие жизненные циклы. Кроме того, у части видов отсутствуют те внутренние органы (и даже их отделы), в которых могло бы происходить накопление элементов, предшествующее удалению их из организма. Поэтому в большом числе публикаций, посвященных роли насекомых в накоплении следовых элементов, сообщаются результаты лабораторных исследований, связанные в основном с проблемами незаменимости или токсичности элементов и, прежде всего, биологическими эффектами пестицидов, содержащих соединения металлов.

В загрязненных металлами луговых сообществах одной из немногих групп насекомых, способных накапливать значительные количества некоторых элементов, являются муравьи [26]. Благодаря своей социальной организации термиты и рыжие лесные муравьи занимают доминирующее положение в тропических и бореальных лесах и играют очень важную роль в биогеохимических циклах элементов. Например, у термитов, обитающих на серпентинитовых породах в Зимбабве, рабочие особи, питающиеся непосредственно растительным материалом и почвой, содержат никеля и хрома свыше 1000 мг/г, хотя у особей-солдат этот показатель был ниже на порядок, а у самок-цариц – даже на два порядка [52]. Поскольку термиты выносят частицы почвы с довольно большой глубины на поверхность, аномально высокое содержание металлов в их жилищах может указывать на близкое присутствие рудных залежей [53]. Однако, как полагает С. Хопкин [10], едва ли имеет смысл определять содержание золота или других редких металлов в организмах майских хрущей или пчел для того, чтобы найти месторождения этих металлов. Вероятнее всего, не будут иметь успеха попытки обнаружить (опираясь на элементный состав организмов насекомых) региональный источник, этих элементов [10].

Среди обитателей бореальных лесов самый высокий уровень содержания металлов был обнаружен у некоторых функциональных групп рабочих особей рыжих лесных муравьев [54–56]. Обычно основным источником металлов для муравьев является органический детрит, но рыжие лесные муравьи питаются в основном падью, которую выделяют тли, сосущие флоэму. Тли усваивают главным образом аминокислоты, а большое количество сахаров и металлов, поступающих с флоэмным соком, удаляют из организма с падью, которую и поглощают муравьи. Поэтому этих муравьев можно использовать в биомониторинге металлов природного или антропогенного происхождения, поступающих в почвы лесов, а затем поглощаемых корнями деревьев и переносимых в другие надземные части деревьев. Одна из основных сложностей этого метода – отбор в колонии необходимого количества особей разных функциональных групп. Соответственно разным функциям в колонии разные особи поглощают и разное количество металлов, однако все особи (за исключением цариц) обычно внешне неотличимы друг от друга. Тем не менее, В. Маавара с соавторами [56] разработали практическое руководство для отбора этих муравьев, а также получили серию данных, которые можно использовать для дальнейших исследований в качестве фоновых. На рис.11.1 представлены средние значения содержания кадмия, полученные этими авторами для разных функциональных групп *Formica aquilonia*, собранных в незагрязненных лесных сообществах Эстонии.

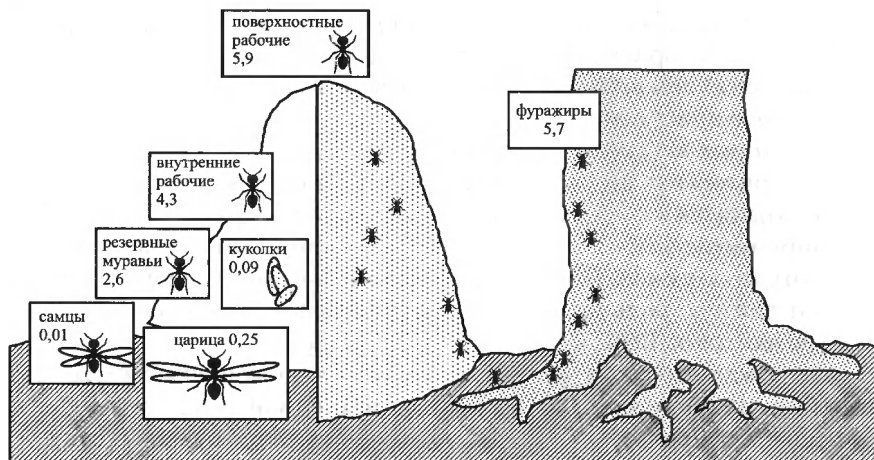


Рис. 11.1. Средние содержания кадмия (мкг/г сухого веса) в организмах муравьев *Formica aquilonia* разных функциональных групп, собранных в незагрязненных лесных сообществах Эстонии, по [56]

Моллюски

Наземные улитки и слизни широко распространены в самых разных экосистемах; они относительно крупные, передвигаются только на небольшие расстояния и могут накапливать в организме достаточно высокие концентрации некоторых металлов, извлекая их из живых или недавно отмерших растений. Подобно ситуации с насекомыми, большая часть ранее выполненных исследований была связана с изучением токсичности действия металлов на моллюсков, причем целью их было создание химических средств контроля для борьбы с этими животными в садоводстве. Однако в последнее время опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению элементного состава тела моллюсков, особенно в водных сообществах. При этом одной из основных целей является определение возможности использования этой группы для мониторинга уровня загрязнения природной среды металлами; изучаются также особенности переноса этих металлов в организмы животных, питающихся моллюсками [23, 57–60].

В наземных экосистемах обыкновенная садовая улитка *Helix aspersa* – один из наиболее изученных видов. В большом числе публикаций приводились сведения относительно его способности накапливать в гепатопанкреасе кадмий, цинк, свинец, марганец и другие металлы; изученные выборки особей вида были собраны в разных

точках урбанизированных и промышленно развитых территорий, а также вблизи горных выработок. Процесс накопления меди у этого вида изучать сложно, так как медь связывается с гемоцианином и обычно равномерно присутствует в разных органах моллюсков. Основные органы, в которых моллюски накапливают металлы, – это гепатопанкреас (пищеварительная железа) и почки, причем металлы часто накапливаются и хранятся в конкрециях [10]. Однако, как показали многие исследования гомеостатических механизмов с участием катионов металлов у морских моллюсков, белки типа металлотиионеинов, вероятно, также играют важную роль при переводе в безопасное состояние таких элементов как цинк, медь, кадмий и ртуть [61, 62].

Содержание разных элементов в теле моллюсков может быть чрезвычайно изменчивым, даже у улиток или слизней одного вида, собранных в одном месте [59]. При планировании отбора проб и анализе материала нужно обращать особое внимание на состав кормовых растений и их доступность или «предпочитаемость» в разные сезоны, а также учитывать изменения погодных условий (которые влияют на подвижность и характер распределения моллюсков), возраст особей и их физиологические потребности на данной стадии цикла развития. Кроме того, поскольку моллюски могут питаться растениями многих видов и заглатывать частицы почвы, необходимо дожидаться, пока их кишечник будет опорожнен – для этого нужно выдержать их без корма на влажной фильтровальной бумаге не менее двух суток, и лишь после этого можно анализировать состав тела животных. Если возможно, рекомендуется также отдельно анализировать основные ткани и органы (гепатопанкреас, гонады, почки, кишечник). Для сравнения элементного состава моллюсков из разных популяций, населяющих районы с разным уровнем загрязнения, ткани особей одного вида и размера из одного местонахождения можно объединять. Однако перед началом любого масштабного исследования проблем загрязнения с применением наземных моллюсков необходимо тщательно оценить пригодность для этих целей избранного вида. На рис. 11.2 представлены средние показатели содержания меди, цинка, свинца и кадмия в разных тканях и органах двух видов – улитки и слизня, особи которых были собраны в районах с разным уровнем загрязнения. Можно видеть, что моллюски из более загрязненных местообитаний содержат значительно более высокие концентрации свинца, кадмия и цинка (в гепатопанкреасе, кишечнике и тканях ноги), чем аналогичные особи из «чистых» районов.

Известно, что в морских экосистемах элементный состав раковин моллюсков, особенно их наружного слоя (периостракум), может отражать уровни содержания элементов в окружающей среде [63].

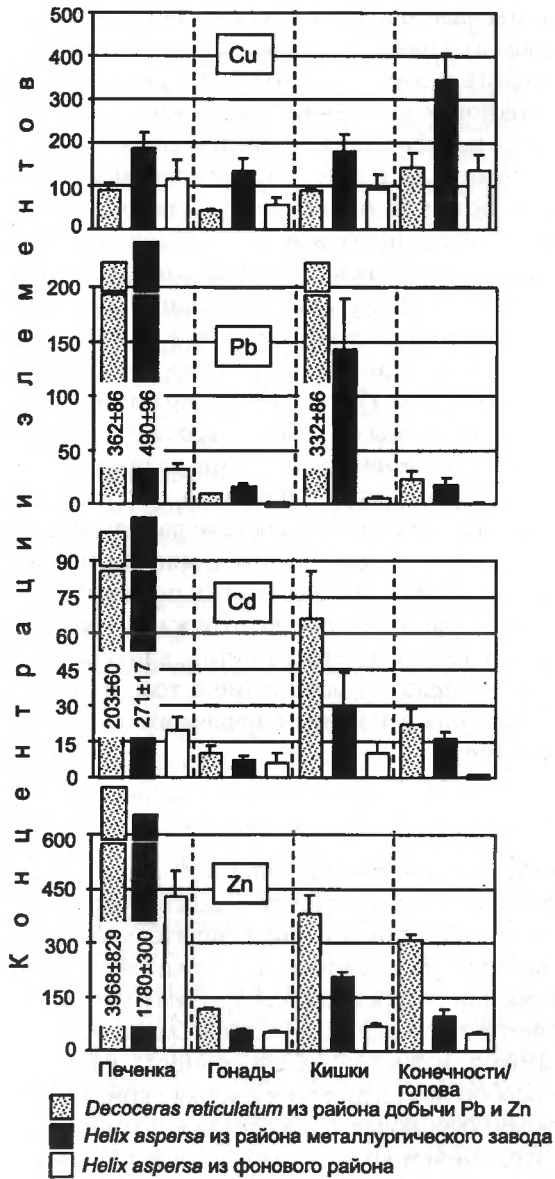


Рис. 11.2. Средние концентрации меди, свинца, кадмия и цинка (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) в тканях и органах улитки *Helix aspersa* и слизня *Deroceras reticulatum*, собранных в загрязненных и "чистых" местообитаниях, по данным [57–60]

Однако раковины наземных улиток, по-видимому, не являются важным резервуаром для накопления металлов. В то же время публиковалась информация о том, что улитки *H. aspersa*, обитающие в урбанизированном районе с повышенным количеством свинца в воздухе, путем изменения метаболизма эссенциальных элементов способны концентрировать металл в виде внутриклеточных гранул или в составе раковины. Более того, поскольку в тканях улиток, слизней и дождевых червей, собранных в местах с высоким уровнем свинца, обычно обнаруживается также высокое содержание кальция, было высказано предположение, что обмен кальция у этих организмов каким-то образом связан с толерантностью к свинцу [64]. И действительно, метаболизм кальция у «городских» и «сельских» улиток существенно различается. Изучение содержащих свинец раковин улиток *H. aspersa*, собранных в популяциях, которые находились под влиянием этого металла на протяжении разных периодов времени (десятки лет или тысячелетия), показало, что в случае длительной экспозиции содержание свинца в составе раковины было пропорционально выше уровня его содержания в мягких тканях. Кроме того, несмотря на большую изменчивость этих показателей, средние концентрации свинца в раковине все же отражали уровень загрязнения, характерный для каждого местообитания, а по соотношению изотопов свинца можно сделать заключение о том, из каких источников (известных для района в течение изучаемого отрезка времени) шло его поступление [64].

Изоподы

Среди ракообразных мокрицы лучше всех освоили сушу; они весьма обычны в основных типах экосистем. Пищей мокриц служат в основном листовая подстилка, причем они избирательно используют разные органические материалы, предпочитая прежде всего гифы грибов, растущие на листьях или экскрементах [65]. Таким образом, пищу этих существ составляют материалы, содержащие большое количество металлов, и уже с 1961 г. известна их способность накапливать в своем организме без особого вреда для себя высокие концентрации меди [66].

Металлы обычно включаются в состав внутриклеточных гранул в гепатопанкреасе, причем концентрации цинка, свинца и меди могут достигать 1, 2 и 3%, соответственно, причем без всякого видимого ущерба для мокриц. В то же время в других органах и тканях содержание элементов поддерживается на относительно постоянном низком уровне. Таким образом, хотя на гепатопанкреас приходится всего около 5% сухого веса изопод, именно здесь содержится более 75%

всего количества металлов [21]. Когда же происходит насыщение гепатопанкреаса (например, для *Oniscus asellus* это уровень свыше 1,5% для цинка и 0,5% для кадмия), избыток металлов начинает поступать в кровь, вступает в разные метаболические реакции и становится токсичным [67]. В целом же некоторые аспекты физиологического действия металлов в организме мокриц до сих пор остаются неясными: например, дальнейшая судьба металлсодержащих гранул или участие металлотионеинов в процессах детоксикации.

Способность усваивать и накапливать медь у мокриц развита особенно хорошо, так как этот элемент необходим им (как и паукам, и гастроподам) для формирования гемоцианина – переносящего кислород белка крови. Однако, поскольку биохимические механизмы поглощения кадмия и меди совпадают, в местообитаниях с избытком доступного кадмия поглощение меди может резко снизиться, при этом формируется состояние дефицита меди [10].

Наземные изоподы соответствуют большинству критериев, необходимых для применения в тестах на токсичность: они многочисленны, их легко определять, собирать и содержать в лаборатории. Они также достаточно долго живут и имеют относительно крупные размеры, что позволяет получать достаточный объем материала для анализа. Наконец, несмотря на толерантность изопод по отношению к металлам, было показано, что их реакция на поступление металлов зависит от дозы [68]. Как правило, их реакция на присутствие металлов в корме лучше видна на биохимическом или гистологическом уровне, но не на уровне роста, выживания организмов или других параметрах их развития [69]. Поэтому было высказано предположение о том, что в качестве достаточно надежных критериев для рутинной лабораторной методики оценки относительной токсичности металлов в слое почвенного опада можно использовать продолжительность цикла линьки и изменения структуры гепатопанкреаса изопод. В итоге, в качестве вида, который можно было бы использовать в тестах токсичности, был предложен вид *Porcellio scaber*, к настоящему времени наиболее изученный из всех наземных изопод [70–73].

Так как наземные изоподы питаются в верхнем слое почвы, элементный состав их тел так или иначе отражает процессы выпадения загрязняющих элементов из атмосферы. Металлы, переносимые по воздуху вместе с другими частицами, как правило, оказываются более доступными для живых организмов, нежели те, которые связаны в почве с ее компонентами, как органическими, так и неорганическими. Кроме фактора доступности металлов, на эффективность поглощения их соединений изоподами влияют также такие особенности организмов этой группы, как скорость поглощения пищи или

уровень рН внутри пищеварительной системы. А так как мокриц, в свою очередь, поедают многие другие почвенные беспозвоночные, изоподы представляют собой важное звено переноса металлов на более высокие трофические уровни.

Ряд публикаций был посвящен аккумуляции металлов в организмах изопод, живущих в промышленных и городских районах, а также в местообитаниях, расположенных поблизости от больших дорог, горных или плавильных производств [7, 10, 21, 22, 66, 67]. Виды *P.scaber* и *O. asellus* использовались в таких исследованиях чаще других, и обнаруженное у них содержание свинца, кадмия, меди и цинка обычно соответствовало их концентрациям в подстилке и поверхностном слое почвы [10, 73, 74]. При изучении разных участков урбанизированного района вокруг Инсбрука была обнаружена достоверная зависимость уровней содержания свинца и кадмия у *P.scaber* от уровня интенсивности движения транспорта [74]. Более того, в процессе этой же работы было установлено, что единственный участок, где уровень кадмия оказался выше (по показателям анализа *P.scaber*), чем можно было ожидать на основании общей линии регрессии, оказался еще и под воздействием промышленных выбросов. Являясь достаточно надежным индикатором общего уровня загрязнения местности, мокрицы с участков, расположенных непосредственно вдоль дорог, содержали больше металлов, чем особи, развитые на участках, отгороженных от дорог зданиями или даже просто густой растительностью [74]. Таким образом, *P.scaber* оказался весьма подходящим видом для использования в биомониторинге умеренно загрязненных городских территорий. Типичные показатели содержания свинца и кадмия в выборках этого вида из городских и промышленных районов, а также со сравнительно «чистых» участков показаны на рис. 11.3.

Наиболее существенная проблема, возникающая при использовании изопод для оценки длительных или крупномасштабных изменений уровня загрязнения металлами, связана с изменчивостью относительной эффективности механизмов поглощения и удаления из организма металлов. У разных видов, особи которых собирали в одном и том же месте, обнаруживались разные значения содержания металлов; более того, различия показателей накопления цинка, кадмия и свинца обнаруживались даже в разных особях *P.scaber* и *O.asellus*, выращенных с момента их рождения на одинаковой диете [10]. Однако С. Хопкин с коллегами [73] сравнили выборки этих двух видов изопод, собрав их на почвах, которые раньше были загрязнены отходами горных производств, а теперь подвергаются действию выбросов металлургических заводов, и обнаружили значительно более тесную корреляцию показателей между двумя видами мокриц, чем

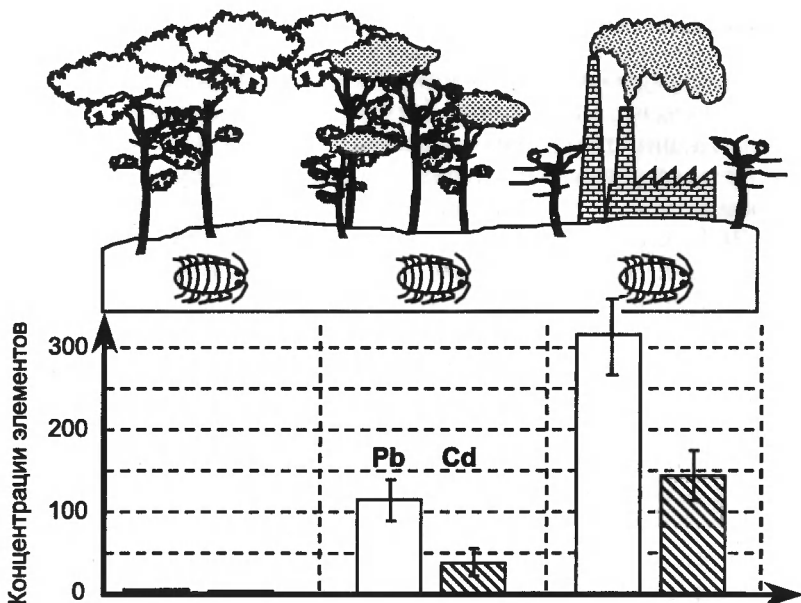


Рис. 11.3. Типичные средние концентрации свинца и кадмия (мкг/г сухого веса \pm стандартное отклонение) в организмах изопод *Porcellio scaber*, собранных на участках с низким, средним и высоким уровнем загрязнения, по данным [10, 67, 73, 74]

при сопоставлении показателей любого вида с почвенными пробами. Предварительные данные свидетельствуют о корреляции показателей у 11 видов наземных изопод. Однако, принимая во внимание то, что различия размеров и/или физиологического состояния могут обуславливать определенный уровень различий в аккумуляции металлов даже у особей одного вида из одного местообитания [73], следует использовать для целей биомониторинга особи (или серии особей) одного и того же вида и одного размерного класса. Кроме того, следует отбирать пробы по возможности в течение коротких отрезков времени и желательно вида *P.scaber*, так как он сейчас распространен во всем мире. Кроме того, недавно было предложено использовать этот вид в качестве глобального индикатора («global woodlouse watch») при изучении доступности металлов для беспозвоночных, обитающих в почве и листовой подстилке, подобно тому, как используются (вполне успешно) моллюски («mussel watch») в наблюдениях за состоянием морских побережий [73].

Дождевые черви

Во многих наземных экосистемах дождевые черви – один из главных компонентов почвенной биоты. Благодаря своей роющей деятельности они играют очень важную роль в процессах рыхления почвы и перемешивания ее слоев, улучшая структуру почвы и создавая благоприятные условия для минерализации органических веществ [77–79]. Более того, некоторые виды дождевых червей искусственно поселяют на деградированных или восстанавливаемых почвах, что способствует существенному их улучшению (см. главу 12) [80, 81]. Дождевые черви живут в большинстве почв; исключения составляют лишь кислые и/или сильно загрязненные. В сельскохозяйственных районах, при интенсивной эксплуатации почв, дождевые черви иногда являются единственной сохраняющейся здесь группой крупных беспозвоночных. Повсеместное присутствие дождевых червей, привязанность некоторых их видов к «своему» местообитанию или стационарный образ жизни, а также биомасса, достаточная для проведения анализов, делают эту группу организмов пригодной для использования в качестве индикаторов загрязнения почвы. Кроме того, дождевые черви – важный кормовой объект многих беспозвоночных (например, жуужелиц) и позвоночных животных, поэтому они представляют существенное звено передачи персистентных поллютантов из почвы на более высокие пищевые уровни (мелким млекопитающим и птицам).

Информация о способности дождевых червей накапливать и распространять в почве металлы впервые появилась в конце XIX века в результате изучения отвалов шахт по добыче свинца [82]. После появления этой публикации, вероятно, самой первой из посвященных процессам аккумуляции элементов беспозвоночными [10], многими авторами была признана способность дождевых червей к накоплению в своем теле таких элементов, как цинк, кадмий, ртуть и селен [83–86]. Разным аспектам взаимодействия дождевых червей с микроэлементами почвы было посвящено не менее 200 статей [87]. Тем не менее, хотя общий характер поглощения и аккумуляции следовых элементов у всех дождевых червей одинаков, летальные дозы этих элементов для разных видов сильно различаются, поэтому возможности использования этой группы для биоиндикации поступления элементов из почвы остаются достаточно противоречивыми. Например, некоторые исследователи считают, что процесс накопления в тканях меди весьма эффективно регулируется самими червями, тогда как другие находят достаточно четкую зависимость между уровнями содержания меди в тканях дождевых червей и в почве. Так, во

многих случаях, когда почву обрабатывали жидкими отходами свиноводства или фунгицидами на основе меди, после чего содержание меди в почве достигало 100 мкг/г, плотность обитания дождевых червей на этих участках была существенно снижена; однако в других публикациях сообщается о процветании популяций дождевых червей на почвах с содержанием меди на порядок выше [87]. Трудно представить, чтобы настолько противоречивые факты могли иметь место в действительности; возможно, их удастся объяснить после более тщательного изучения экофизиологических характеристик различных видов этой группы, а также физико-химических и эдафических факторов, которые влияют на биодоступность металлов в почве [10, 87–89].

Пищу дождевых червей составляют разные типы органических компонентов почвы: растительные остатки, простейшие, колдоватки, грибы, бактерии, разлагающиеся останки животных. Пищевые потребности и предпочтения разных видов, по-видимому, изменяются в процессе почвенных миграций. Однако, в целом, виды, которые живут и кормятся в поверхностных слоях подстилки (эпигейные виды), отличаются небольшими размерами, пигментацией и имеют кальциевую железу. Виды, которые образуют горизонтальные ходы в минерализованных горизонтах почвы, тоже относительно некрупные, но лишены пигментации и железы их неактивны. Самые крупные виды червей живут в постоянных вертикальных ходах (виды-норники). Для каждой экофизиологической группы характерна не только особая «диета», но и разные реакции на сезонные флуктуации температуры и влажности в наземных экосистемах умеренного пояса. Например, при неблагоприятных условиях среды у поверхностного вида *Lumbricus rubellus* не происходит никакой диапаузы, черви просто уходят в нижние горизонты почвы; обитающий в более глубоких слоях *Aporrectodea caliginosa*, напротив, на все время долгих сухих периодов впадает в неактивное состояние. В течение 13 месяцев, раз в месяц, оба этих вида анализировали для определения в них содержания металлов. Оказалось, что на протяжении диапаузы у *A. caliginosa* концентрации кадмия и цинка были ниже, а свинца – выше, чем соответствующие значения у червей в активном состоянии. В этот же период особи *L. rubellus* не находились в состоянии диапаузы, однако в них диапазон изменчивости показателей содержания кадмия, свинца и цинка был значительно выше, чем в активных червях *A. caliginosa* [90].

Предпочтение определенного вида корма может быть причиной разного содержания металлов в тканях родственных видов, населяющих одни и те же местообитания. Различия ассимиляции металлов могут проявляться и у видов, выращенных при одинаковых условиях.

С. Хопкин [10] полагает, что причиной этого, несомненно, являются различия структуры и физиологии пищеварительной и выделительной систем разных видов.

Хотя известно, что биотические и абиотические факторы внешней среды оказывают влияние на процессы биоаккумуляции металлов, взаимодействия этих беспозвоночных со следовыми элементами до сих пор изучены слабо. Тем не менее, большое число полевых исследований, как в загрязненных, так и в «чистых» районах, показало, что биоконцентрирование цинка и кадмия организмами происходит при достаточно широком диапазоне их концентраций в почве, хотя при невысоком уровне элементов в почве оно обычно более выражено. Напротив, содержание меди, свинца и никеля у червей обычно ниже или того же порядка, что и в почве. Так, в большинстве работ, где изучалось накопление свинца дождевыми червями, обитающими в очень загрязненных местообитаниях вдоль дорог, обычно приводятся показатели содержания свинца в тканях (у особей с пустым кишечником) порядка десятков мкг/г, тогда как на поверхности почвы содержание свинца может превышать 100–200 мкг/г [10].

Основные сложности, возникающие в связи с использованием дождевых червей в биомониторинге, касаются определения видов (для некоторых групп таксономия до сих пор разработана слабо); также нужно, чтобы кишечник анализируемых особей был пуст. В полном кишечнике практически всегда присутствуют частицы почвы, даже у тех видов, которые питаются почти исключительно растительной пищей. Однако все содержимое пищеварительного тракта можно удалить либо разрезая его и выполаскивая все дистиллированной водой, либо (что предпочтительнее) давая червям в виде корма влажную фильтровальную бумагу, до тех пор, пока бумага целиком не заместит прежнее содержимое кишечника [91]. На это уходит от 1 до 6 дней, и недавно было показано, что продолжительность этого отрезка времени – весьма важная величина в экспериментах по определению содержания металлов. Например, после четырех дней наблюдалось увеличение содержания кадмия и цинка, тогда как уровни меди, никеля и свинца снижались [92]. Однако, учитывая, что некоторые виды дождевых червей имеют кальциевые железы, которые могут оказывать влияние на процессы поглощения элементов и частиц почвы, видимо, следует параллельно проводить анализ на содержание алюминия, что позволит оценить уровень загрязнения анализируемого материала частицами почвы.

L. rubellus – обитающий в подстилке ацидотолерантный вид – один из видов дождевых червей, которых чаще всего используют в качестве аккумулятивных биоиндикаторов уровней загрязнения среды

металлами. В таблице 11.1 представлены недавно полученные данные об уровнях накопления металлов этими червями, которых собирали в районах, находящихся под влиянием разных источников их эмиссии.

Таблица 11.1.
Средние концентрации кадмия, цинка, свинца и меди (мкг/г сухого веса) в дождевых червях *Lumbricus rubellus* и в почве из районов с разным уровнем загрязнения [92, 94, 95]

Район	Cd		Zn		Pb		Cu	
	черви	почва	черви	почва	черви	почва	черви	почва
контрольный	19,0	0,1	730	35	12	24	20	7
плавильного завода	81,0	8,0	1630	876	25	125	28	33
контрольный	9,3	0,7	498	416	26	91	19	22
свинцового рудника	487,0	266,0	5270	49400	1492	6070	61	294
добычи полиметаллических руд (Pb, Zn, Cu, Ag)	205,0	22,0	3450	4650	420	450	59	154
контрольный	9,5	0,5	–	–	88	120	13	30
городская среда	8,4	0,8	–	–	50	236	11	70

Однако и другие виды червей могут оказаться столь же (или даже более) полезными для использования в качестве биоиндикаторов, так как известно, например, что уровень содержания металлов в тканях почвенных видов в течение активного периода их жизни менее подвержен флуктуациям, чем это наблюдается у подстилочных видов [90]. Вид *Lumbricus terrestris* до недавнего времени также использовался достаточно широко, пока Г. Бенгтссон и С. Рундгрин [96] не усомнились в его пригодности в качестве объекта биомониторинга. *L. terrestris* – это норный вид, обитающий в глубоких слоях почвы, продолжительность его жизни в умеренной зоне может достигать 4 лет. Однако не разработаны надежные методики определения возраста особей, попадающих в каждую полевую выборку (то есть неизвестно, в течение какого времени происходило накопление металлов в организме), и мало изучены их экофизиологические характеристики, что делает этот вид мало пригодным для использования в целях биомониторинга. Г. Бенгтссон и С. Рундгрин [96] предложили к использованию вид *A. caliginosa*, распространенный во многих местностях по всей Европе, который живет относительно долго и способен выживать в сильно деградированных сообществах. Однако некоторые виды олигохет не могут жить в почвах с повышенной биодоступностью

таких элементов как медь и хром, поэтому нужно найти устойчивые формы, чтобы с полным основанием включить дождевых червей в циклы работ по биомониторингу.

Накопление металлов травоядными позвоночными

Из краткого обзора использования наземных беспозвоночных для биомониторинга накопления следовых элементов можно понять, что наших знаний о концентрациях элементов в поверхностном слое почвы и в растениях недостаточно для того, чтобы точно выяснить способность этих групп организмов к их аккумуляции. Кроме количества и биодоступности соединений металлов, их токсичность для организмов и уровень накопления последними зависят, прежде всего, от способности животных к поддержанию гомеостаза, а также от того, есть ли у них определенные органы-мишени и какие-либо механизмы детоксикации. Для позвоночных животных такие механизмы изучены достаточно подробно, но в основном в лабораторных условиях. В природе же позвоночные обычно тоже оказываются под воздействием смеси загрязняющих веществ, которые могут проникать в организм с пищей, с воздухом или через кожные покровы. Однако, поскольку уровень содержания металлов в почве и в растениях обычно намного выше, чем в воздухе, то и в исследованиях чаще всего обсуждается их поступление в организм с пищей. При этом предполагается, что вдыхаемые частицы, также содержащие соединения металлов, через макрофагию и мукоцилиарные процессы в легких добавляются к тем, что поступают в организм через пищеварительный тракт [97].

В большинстве случаев позвоночные животные способны регулируют внутреннюю нагрузку металлов на организм за счет биохимических процессов в печени или путем связывания металлов (кадмия, меди, ртути, никеля, цинка) в почках в виде металлотионеинов. Содержание металлов в этих органах обычно повышается при загрязнении среды, однако оно может сохраняться и на сравнительно низком уровне, несмотря на рост содержания металлов в среде. Размеры печени и почек относительно общей массы тела у травоядных сравнительно невелики, благодаря чему хищники, питающиеся этими животными, получают с кормом сравнительно небольшие дозы элементов. Поэтому среди диких животных более подходящими для использования в целях мониторинга загрязнения металлами являются не хищники, а травоядные [98].

Как правило, присутствие металлов в печени животных указывает на недавнее поступление их в организм, тогда как при длительном воздействии загрязнения среды происходит процесс связывания токсикантов в почках. Вероятно, единственное исключение из такого типа распределения составляет ртуть – элементная и особенно в виде метилртути. Так как они представлены в среде в виде паров, то оказывают наибольшее воздействие на тех животных, у которых высока интенсивность дыхания (например, птиц). Кроме того, через мембраны альвеол ртуть обычно поглощается более эффективно, чем через пищеварительный тракт; имеет место также и контактное усвоение этого металла. Неорганические соединения ртути поддаются определению в печени и в почках позвоночных животных; период полувыведения этих соединений составляет около двух месяцев. Однако метилртуть очень эффективно аккумулируется в мышцах и некоторых других тканях, сохраняясь там в течение нескольких лет. Таким образом, физиологические различия процессов усвоения и удаления двух разных форм ртутных соединений могут приводить к увеличению доли метилртути на каждом следующем трофическом уровне. Следует отметить, что в водных пищевых цепях концентрирование метилртути выражено значительно сильнее, чем в наземных. Это объясняется усиленными процессами биологического и небиологического метилирования ртути; кроме того, число звеньев в пищевых цепях водных сообществ выше. Было зарегистрировано относительно небольшое число случаев ртутного отравления у диких травоядных животных, хотя, как полагает К. Рен [99], такое положение дел в известной степени вытекает из нашего неумения заметить и описать признаки ртутного отравления у диких травоядных и птиц. Независимо от этого, однако, большинство доступных нам материалов свидетельствуют о том, что уровни содержания метилртути у травоядных млекопитающих и птиц обычно низки, даже если уровень загрязнения окружающей среды достаточно высок [100–102]. Более того, складывается впечатление, что резкое сокращение применения ртути после 1970 г. (см. главу 3) должно еще более понизить риск таких отравлений.

Среди наземных позвоночных птицы, вероятно, более всех других поглощают металлы через дыхательные пути. Однако они мигрируют, перекрывая довольно большие расстояния, и, естественно, не могут быть использованы в целях мониторинга загрязнения определенных районов. Кроме того, проведенные полевые исследования показали, что у растительноядных видов птиц заметные дозы металлов в печени и почках удается обнаружить лишь тогда, когда занимаемые этими птицами участки территории очень малы и расположены

в районах с очень высоким уровнем загрязнения [98]. У других же видов, в частности голубей, есть некоторые биологические особенности (например, более высокая скорость метаболизма и больший объем вентиляции легких по сравнению с человеком) и экологические характеристики (ограниченная подвижность в условиях городов и привычка заглатывать мелкие камешки, покрытые металлсодержащими частицами), благодаря которым эти птицы становятся вполне подходящим «инструментом» биомониторинга уровня загрязнения городской среды металлами. Так, показатели содержания свинца в легких и пищеварительном тракте голубей *Columba livia*, отловленных в районах Мадрида (Испания), с низкой, средней и высокой интенсивностью движения соответствовали уровням концентраций этого металла в атмосфере и на поверхности земли. При этом расчеты показали, что дыхательным путем голуби поглощали в три раза больше свинца, чем через пищеварительный тракт [103].

Метаболизм свинца и кальция у позвоночных в плане отложения этих металлов в костях и их эвакуации сходен. Так, у большинства позвоночных самое высокое содержание свинца накапливается обычно в костях. У птиц же, в связи с изменениями метаболизма кальция в процессе формирования скорлупы яиц, металлы усваиваются более интенсивно, и у самок содержание свинца оказывается выше, чем у самцов [104, 105].

В Канаде – единственной стране, в которой было разрешено заменить свинец в топливных добавках на ММТ (метил-циклопентадиенил-марганец-трикарбонил), – использование голубей для определения потенциального риска для здоровья людей при загрязнении металлами городской среды привело к неожиданным результатам [106]. Через 6 месяцев определение содержания марганца в ряде тканей голубей из городских местобитаний в Монреале и сельских районах вокруг него выявило достоверное увеличение (примерно на 35%) его в печени и в помете городских голубей; цифры отражали содержание марганца в воздухе. Более того, были обнаружены существенные различия между этими двумя группами голубей по биохимическому профилю аспартат – аминотрансферазы. Таким образом, исследование подтвердило значение энтеро-печеночной циркуляции для гомеостаза уровня марганца в крови и других тканях птиц; кроме того, было показано, что в работах по биомониторингу можно получать необходимые сведения, анализируя помет птиц. Последнее позволяет снять многие проблемы, особенно этического плана, облегчая использование многих (в том числе охраняемых) видов птиц и млекопитающих. Отсюда понятно, что крайне желательно использовать для подобного рода исследований такие биологические матери-

алы (помет, перья, мех, кожа, кровь), которые можно получать, нанося лишь минимальный ущерб животным и их популяциям [107–109].

Среди наземных травоядных позвоночных мелкие млекопитающие, вероятно, чаще других используются для биоиндикации накопления металлов-загрязнителей [79, 97–99, 101, 102]. Основным источником поступления металлов для этих животных, вероятно, является поедание загрязненных кормов, хотя другими существенными путями попадания металлов в организм для них могут быть также дыхание, слизывание со шкурки, абсорбция через кожу или через плаценту во время беременности. Например, пашенная полевка (*Microtus agrestis*) питается почти исключительно листьями и стеблями трав, иногда добавляя до 20% мхов; этот вид часто используют для биомониторинга. Другой широко распространенный мелкий зверек – лесная мышь *Apodemus sylvaticus* – питается в основном семенами, орехами и плодами; он тоже широко используется для биомониторинга. Проведенные детальные исследования поедаемых кормов, в том числе с учетом содержания в них металлов-загрязнителей, показали, что мелкие травоядные млекопитающие в загрязненных луговых сообществах в среднем ежедневно поглощают меньшие дозы металлов (особенно зерноядные лесные мыши), чем те животные, пищу которых составляют беспозвоночные [110]. Несмотря на резкое увеличение содержания металлов в поедаемых кормах, показатели общего содержания меди в организмах *M. agrestis* и *A. sylvaticus* оставались на постоянном уровне, тогда как у мелких хищников их значения выросли вдвое. В отличие от меди, аналогичные показатели для кадмия у всех мелких млекопитающих росли вслед за повышением уровня загрязнения среды, хотя при низких уровнях загрязнения оба травоядных вида как бы «удерживали» рост своих показателей по кадмию. Способность к гомеостатическому контролю была обнаружена также и по отношению к другим токсичным металлам, например, свинцу [111–113]. Таким образом, пока загрязнение не слишком велико, мелкие хищники служат лучшими «индикаторами» его уровня, чем грызуны.

Ранее большая часть сведений по накоплению металлов мелкими млекопитающими была представлена в виде показателей суммарного уровня их содержания в целом организме. Однако такие показатели могут очень сильно колебаться (например, в зависимости от количества жира), поэтому значительно более информативными для экофизиологии представляются те величины, которые характеризуют содержание металлов в отдельных органах и тканях (в печени, почках, костях, мышцах, содержимом кишечника). В качестве примера в таблице 11.2 показаны усредненные показатели содержания

металлов в тканях и органах лесной мыши. Из таблицы следует, что достоверные различия показателей содержания обнаруживаются лишь для некоторых элементов на сильно загрязненных участках. Цинк и свинец долго сохраняются в скелетных тканях, тогда как те элементы, которые устойчиво существуют в виде металлтионеиновых комплексов (например, кадмий), накапливаются прежде всего в почках. Бор, мышьяк и хром, выбрасываемые в воздух геотермальной электростанцией, также, вероятно, накапливаются в почках [102]. Однако последнее заключение требует дополнительной проверки в условиях еще более высокого уровня загрязнения, так как долгосрочные исследования, проведенные на крупном рогатом скоте с применением особых добавок к кормам, показали, что хром и мышьяк обычно не связаны с какими-либо определенными тканями [114].

Таблица 11.2.

Средние концентрации следовых элементов (мкг/г сухого веса) в органах и тканях лесных мышей *Apodemus sylvaticus* из загрязненных металлами и «чистых» местообитаний [102, 110, 112, 113]

Отвалы плавильных производств и заброшенные свинцово-цинковые рудники

Ткани	Zn	Контроль	Pb	Контроль	Cd	Контроль
кости	282	200	189	21,0	2,50	1,70
почки	101	158	39	9,0	18,00	2,20
печень	85	133	13	5,0	4,40	0,70
мозг	85	82	6	3,5	0,40	0,80
мышцы	64	71	6,6	6,0	0,40	0,30

Хвостовые отвалы плавикового шпата

Ткани	Zn	Контроль	Pb	Контроль	Cd	Контроль
почки	401	338	23	10,0	1,80	1,30
печень	218	309	13	7,0	0,70	0,20
бедренная кость	321	446	72	6,5	0,20	0,20

Геотермальная электростанция

Ткани	Zn	Контроль	Pb	Контроль	Cd	Контроль
почки	72	64	1,00	0,8	1,30	0,80
печень	74	89	0,10	0,1	0,40	0,30
мышцы	48	42	0,05	0,1	0,03	0,02
Ткани	V	Контроль	Cr	Контроль	As	Контроль
почки	2,9	0,3	4,3	1,1	0,44	0,08
печень	1,7	1,1	1,1	1,2	0,15	0,14
мышцы	0,7	0,1	3,3	0,6	0,08	0,07

Определение содержания металлов у млекопитающих связано со многими трудностями, как практического, так и этического плана; кроме того, в некоторых случаях возникают еще и проблемы научного порядка, так как изъятие и забой животных могут сильно влиять на состояние популяций и их динамику. Недавно, рассматривая опубликованные в ряде работ данные по мониторингу металлов с использованием мелких млекопитающих, Р. Шор [115] обнаружил достоверную связь между содержанием кадмия и свинца в почве и присутствием их в печени и почках некоторых видов. Он высказал предположение о возможности расчета показателей содержания свинца и кадмия в органах мелких млекопитающих на основе соответствующих характеристик почв (хотя следует делать некоторые поправки на возраст и кормовые предпочтения зверьков). Однако в некоторых местах (например, по обочинам дорог) животные встречаются крайне неравномерно, пути воздействия загрязнения тоже весьма неоднородны, и в таких условиях почвенные данные не могут служить показателями концентрации металлов в мелких млекопитающих. Однако Р. Шор [115] предложил выход и для таких ситуаций, показав, что можно экстраполировать информацию о содержании кадмия и фтора в органах обычных для такого местообитания видов, на виды, которые в данный момент здесь не были встречены либо оказались очень редкими. Однако все это – пока лишь предположения, которые нуждаются в дальнейшей тщательной проверке.

Перенос металлов по пищевым цепям в наземных экосистемах

В течение последних десятилетий в связи с нарастанием интереса к проблемам загрязнения металлами наземных экосистем и попытками оценить экологический риск от старых отвалов была проведена серия исследований, в которых ставилась задача определения относительной подвижности и возможности накопления элементов как внутри отдельных трофических уровней, так и между ними [10, 26, 35, 39, 54, 55, 58, 79, 93, 97–99]. Однако результаты исследований влияния металлов на природные сообщества и переноса элементов между уровнями продуценты – травоядные–детритофаги–хищники не всегда согласуются между собой, что не позволяет делать достаточно обоснованные выводы. Как уже отмечалось, одна из основных сложностей вытекает из-за недостаточности наших знаний о выборе кормов разными видами животных; другая проблема связана с различиями

механизмов накопления металлов у разных животных. Кроме поглощения загрязненного корма, животные (прежде всего птицы) могут вдыхать соединения металлов через легкие, абсорбировать их через кожные покровы (например, улитки, а также другие беспозвоночные и позвоночные животные) или поглощать вместе с частицами почвы, прилипшими к растениям или мертвым органическим остаткам. Кроме того, в районах, где основное загрязнение идет из атмосферного воздуха, элементный состав животных может существенно отличаться от того, который наблюдается у животных, обитающих на территориях с сильно загрязненными почвами. Например, в дубовом лесу, расположенном в восточной Пенсильвании (США) в 2 км (по розе ветров) от двух предприятий, выплавляющих цинк, наблюдалась следующая картина. Содержание свинца снижалось в ряду землеройки–певчие птицы–листья растений–мыши–насекомые–падальщики–ягоды–моли–грибы. Для кадмия, меди и цинка, которые значительно реже могут поступать в организм дыхательным путем, ряд снижения показателей общего содержания был другой: от насекомых–падальщиков через грибы, листья, землероек, бабочек, мышей, певчих птиц к минимальному значению в ягодах [116]. Для наглядности, на рис. 11.4 представлены показатели содержания свинца и кадмия в организмах обитателей этого дубового леса, что позволяет сравнить эту картину с аналогичными показателями для других наземных экосистем с высоким уровнем загрязнения почв (например, вокруг заброшенных шахт).

Концепции «пищевых цепей» и «трофических уровней» имеют ряд ограничений, так как подразумевают, что каждый вид животных получает свой корм только на соседнем трофическом уровне. Идея «пищевых сетей» представляется более подходящей, особенно по отношению к некоторым хищникам, которые часто добывают своих жертв из разных трофических уровней, причем являющихся звеньями разных пищевых цепей (рис. 11.5). Хотя во многих работах, особенно для целей моделирования, разные виды животных часто объединяются в достаточно широкие трофические группы, к такому объединению нужно подходить с осторожностью. Следует иметь в виду, что межвидовые различия показателей содержания металлов между таксономически близкими организмами часто могут перекрывать диапазон различий между всеми видами внутри одного трофического уровня [79, 117].

У некоторых крупных беспозвоночных большая доля металлов может быть прочно связана с внутриклеточными гранулами, которые, как и непереваренные растительные остатки (вместе с заключенными в них соединениями металлов) и почвенные частицы в

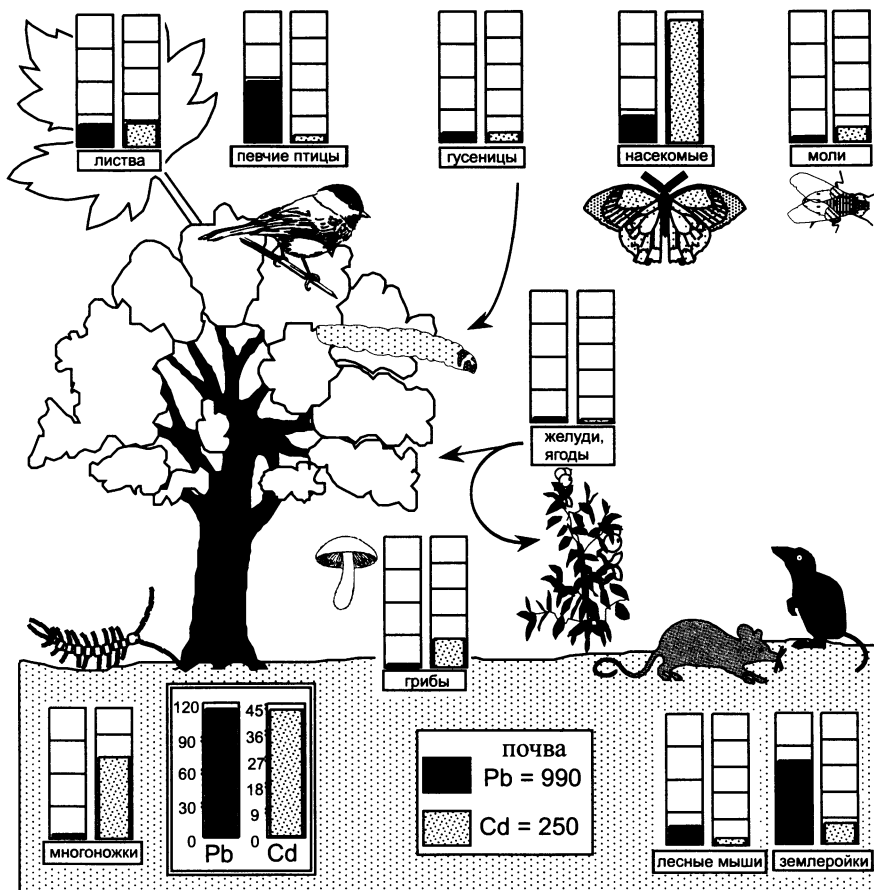


Рис. 11.4. Средние концентрации свинца и кадмия (мкг/г сухого веса) в организмах из дубового леса, подвергающегося влиянию выбросов двух заводов, выплавляющих цинк, по [116]

кишечнике, в основном остаются недоступными для консументов. Кроме того, содержание металлов у первичных консументов часто возрастает с возрастом животных и может изменяться в зависимости от их пищевого рациона, так что количество металлов, поглощаемых впоследствии вторичными консументами тоже будет зависеть от того, кто стал их добычей. Например, хотя некоторые виды пауков находятся на том же трофическом уровне, что и многоножки-литобииды, и в некоторых случаях и те, и другие охотятся на одни и те же виды изопод, показатели накопления металлов у пауков, как правило, выше

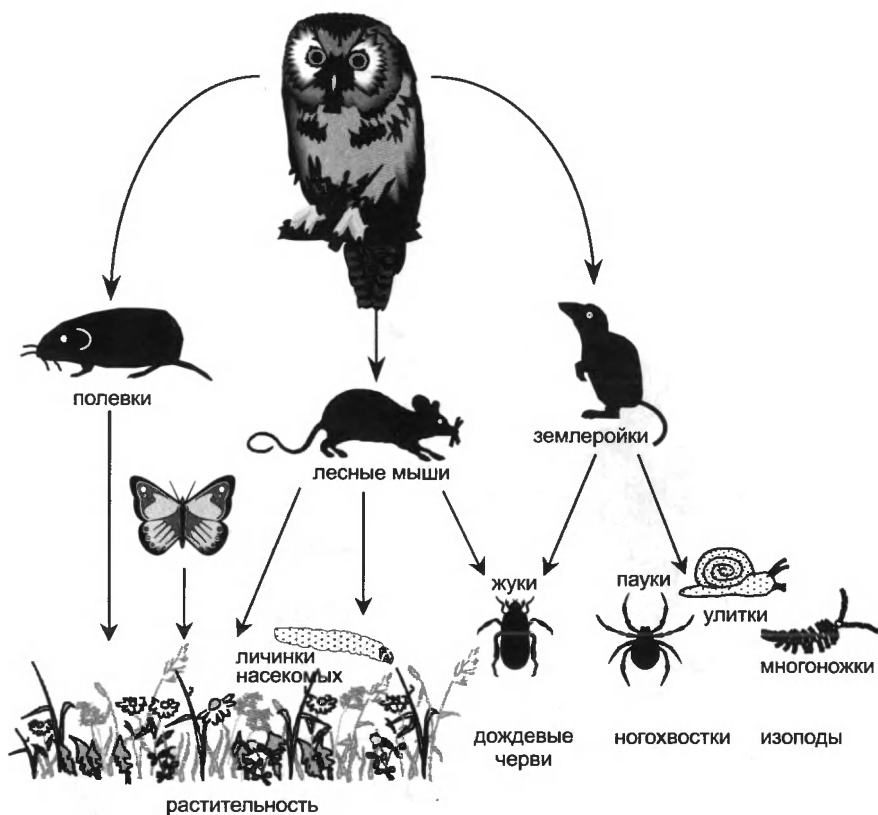


Рис. 11.5. Схематическое изображение пищевой сети сипухи

[7, 10]. В значительной степени это можно объяснить тем, что многоножки поедают ювенильных мокриц, тогда как пауки, например *Dysdera crocata*, нападают на взрослых особей и после впрыскивания пищеварительных ферментов высасывают богатое металлами внутреннее содержимое. Более того, в сильно загрязненных районах взрослые мокрицы накапливают столько токсичных веществ, что постепенно слабеют; пауки легко добывают этих ослабленных особей и съедают, получая весь накопленный запас токсичных веществ [21].

Все многоножки – хищники; это одна из самых важных групп, охотящихся на беспозвоночных в листопадных лесах умеренной зоны, и весьма важное звено в цепи передачи металлов третичным консументам. И хотя многоножки поедают гепатопанкреас добытых ими различных беспозвоночных (включая мокриц), у них сформированы

очень эффективные механизмы детоксикации и экскреции металлов, поэтому в их организмах не задерживается почти ничего из того количества цинка или свинца, которое было аккумуляровано в органах их кормовых объектов (см. рис.11.4) [10].

Другое детальное исследование рационов для оценки уровней накопления металлов-загрязнителей у мелких млекопитающих выполнили Б. Хантер с сотрудниками [110]. Они обнаружили, что у обыкновенных бурозубок (*Sorex araneus*), которые в течение всего года питаются в основном хищными беспозвоночными, показатели содержания металлов были выше, чем у грызунов из тех же загрязненных местообитаний. Интересно, что большая часть металлов (до 25% всего кадмия и 28% меди) попадала в организм землероек при поедании детритоидных беспозвоночных (дождевых червей, ногохвосток и мокриц), хотя доля этих групп составляла (по весу) всего 8% от съедаемого зверьками зимой (в декабре-январе) корма.

Такие образом, несмотря на некоторую неопределенность, все эти данные в целом подтверждают гипотезу о том, что содержание токсичных металлов в наземных позвоночных зависит не столько от принадлежности животных к определенному трофическому уровню, сколько от состава их кормов, а также от способности видов регулировать уровень содержания металлов в организме. Эта гипотеза получила подтверждение после того, как к литературным данным по уровням общего содержания кадмия и меди в организмах наземных травоядных, хищников, хищников высших порядков и падальщиков был применен «коэффициент биоконцентрирования» (то есть величина, показывающая, во сколько раз содержание элемента в организме определенного трофического уровня выше либо ниже содержания этого элемента в его пище) [118]. Анализ не выявил повышения содержания металлов с переходом на более высокие уровни наземных пищевых цепей; это было подтверждено и результатами ряда полевых исследований. Например, А. Морган с сотрудниками [79] определили общее содержание свинца, цинка и кадмия в организмах травоядных, травоядно-детритоидных и хищно-детритоидных крупных беспозвоночных, обитающих вблизи заброшенных шахт по добыче свинца и цинка. В этом местонахождении, на почвах с очень высоким уровнем загрязнения, самые высокие показатели содержания металлов были обнаружены у детритоидов, таких как мокрицы *Oniscus*, многоножки и дождевые черви (рис. 11.6). Кроме того, различия в содержании металлов между видами внутри одной таксономической группы оказались больше, чем между животными разных трофических уровней, причем не удалось найти признаков, подтверждающих перенос металлов от травоядных видов к хищникам.

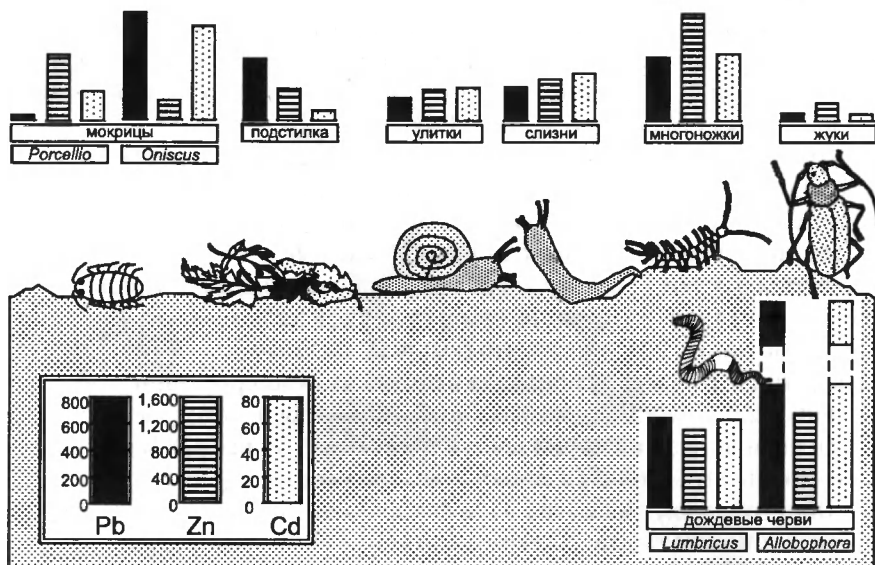


Рис. 11.6. Концентрации свинца, цинка и кадмия (мкг/г сухого веса) в крупных наземных беспозвоночных из района заброшенного свинцово-цинкового рудника, по [79]

Таким образом, в отличие от метилртути, содержание которой возрастает практически прямолинейно с повышением порядка трофического уровня, перенос других металлов в наземных экосистемах часто происходит через детритоядных животных и тех, кто ими питается, а не через травоядных и затем хищников разных порядков. Например, крот (*Talpa europaea*) предпочитает в виде корма дождевых червей, и на кислых песчаных почвах (даже при сравнительно невысоком загрязнении) в печени и почках кротов иногда могут накапливаться такие количества кадмия, свинца и цинка, которые превышают критические уровни токсичности [93].

Сравнение элементного состава тел хищников и травоядных животных с элементным составом их пищи обычно показывает, что при продвижении по пищевым цепям может происходить биоконцентрирование кадмия (в большей степени, чем цинка, свинца, меди). В последние годы были разработаны несколько моделей для определения риска, который возникает при загрязнении почв (особенно кадмием) для наземных позвоночных, находящихся на верхних ступенях пищевых цепей [2, 119, 120]. Например, в Нидерландах была создана модель (BIOMAG), в которую были включены виды животных, пред-

ставляющие основные типы использования земель: косуля для лесных сообществ, пустельга – для луговых, сипуха и ласка – для смешанного типа. Начальной точкой модели является доступное для живых организмов количество поллютанта в почве, и далее рассчитывается его поток по пищевой цепи (или несколькими цепям, образующим пищевую сеть) с учетом коэффициентов биоаккумуляции. Затем обеспечивается распределение возможных концентраций поллютанта в печени и в почках (как главных органах-мишенях), и полученные значения сравниваются с пороговыми для органов урвнями; отсюда делают заключение об уровне риска для органов-мишеней. Когда эту модель использовали при обследовании района, загрязняемого выбросами выплавляющего цинк завода, наибольший уровень риска был предсказан для косуль как первичных консументов, а также для сипух, находящихся на вершине пищевой пирамиды (см. рис. 11.5). Натурные замеры содержания кадмия в почках этих или близких видов показали, что реальные показатели для косули и пустельги были достаточно близки к предсказанным, тогда как для сипух были получены значительно более низкие значения. Предполагается, что причина такого несовпадения заключается в том, что в модель, вероятно, были включены недостаточно точные физиологические параметры [119].

Заключение

Поступление элементов из атмосферы, функционирование горнодобывающих и металлургических производств, повышение кислотности почв во многих наземных экосистемах, несомненно, увеличивают доступность металлов-загрязнителей для растений и диких животных. Однако, несмотря на рост обеспокоенности общества проблемами экологического риска и увеличение числа работ в этой области за последние десятилетия, мы все еще очень мало знаем о потоках металлов в природе и возможностях их накопления живыми организмами. Кроме вариабельности биодоступности металлов во внешней среде, достаточно сложными и динамичными являются процессы абсорбции металлов, их локализации в разных тканях, ремобилизации и удаления из организма; все это еще более осложняет оценку количеств металлов, которые могут накапливать животные разных видов.

В этой книге основное внимание было уделено растениям, и лишь коротко мы затронули проблемы животного мира. Тем не менее, попытавшись в этой главе нарисовать полную картину, учитывающую

почвы, растения и животных, мы увидели, что наших знаний по многим проблемам циркуляции и накопления элементов в экосистемах по-прежнему во многих случаях недостаточно для оценки их возможного риска для наземных животных и человека. Однако это короткое введение в экофизиологию накопления металлов в организмах животных и рассмотрение наиболее надежных подходов к использованию животных для биомониторинга металлов, а также приведенный ниже список публикаций на эту тему, как мы полагаем, могут оказаться полезными для дальнейшего развития экологических и фаунистических исследований, которые могут дополнить данные, полученные путем анализа почвы и растений. Такой комплексный подход весьма важен для того, чтобы научиться оценивать тот вред, который наносят наземным экосистемам металлы-загрязнители; мы надеемся, что приведенные в этой главе материалы могут послужить отправной точкой для последующих экофизиологических исследований. Многие вопросы остались без ответов, предоставляя простор для дальнейших исследований. Нужно искать и находить ответы, если мы хотим научиться оценивать экологический риск и в конечном счете направлять свои усилия на успешное исправление нанесенного природе вреда.

Литература

1. Carson R. *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin Co., 1962.
2. USEPA: *Wildlife Exposure Factors Handbook*. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 600/R-93/187a, 1993.
3. Rühling E, Tyler G. Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos* 1973; 24:402-417.
4. Coughtrey PJ, Jones CH, Martin MH et al. Litter accumulation in woodlands contaminated by Pb, Zn, Cd and Cu. *Oecologia* 1979; 39:51-60.
5. Freedman B, Hutchinson TC. Effects of smelter pollutants on forest leaf litter decomposition near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario. *Can J Bot* 1980; 58:1722-1736.
6. Bengtsson G, Rundgren S. Ground-living invertebrates in metal-polluted forest soils. *Ambio* 1984, 13:29-33.
7. Hopkin SP, Martin MH. Transfer of heavy metals from leaf litter to terrestrial invertebrates. *J Sci Food Agric* 1985; 36:538-539.
8. Stott DE, Dick WA, Tabatabai MA. Inhibition of pyrophosphatase activity in soils by trace elements. *Soil Sci* 1985; 139:112-117.
9. Tyler G, Balsberg Pehlsson M, Bengtsson G et al. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. *Water Air Soil Pollut* 1989; 47:189-215.
10. Hopkin SP. *Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates*. London: Elsevier Appl Sci., 1989.

11. Bengtsson G, Travik L. Critical metal concentration for forest soil invertebrates. *Water Air Soil Pollut* 1989; 47:381-417.
12. Hegvar S, Abrahamsen G. Microarthropoda and Enchytraeidae (Oligochaeta) in naturally lead-contaminated soil: a gradient study. *Environ Entomol* 1990; 19:1263-1277.
13. Van Straalen NM, Van Gestel CAM. Soil invertebrates and micro-organisms. In: Calow P, ed. *Handbook of Ecotoxicology*. Oxford: Blackwell Sci Publ., 1993:251-277.
14. Terhivuo J, Pankakoski E, Hyvärinen H et al. Pb uptake by ecologically dissimilar earthworm (Lumbricidae) species near a lead smelter in South Finland. *Environ Pollut* 1994; 85:87-96.
15. Petersen H. Population dynamic and metabolic characterization of Collembola species in a beech forest ecosystem. In: Dindal DL, ed. *Soil Biology as Related to Land Use Practices*. Washington DC: Environmental Protection Agency, 1980:806-833.
16. Van Straalen NM. Comparative demography of forest floor Collembola populations. *Oikos* 1985; 45:253-265.
17. Read HJ, Wheather CP, Martin MH. Aspects of the ecology of Carabidae (Coleoptera) from woodlands polluted by heavy metals. *Environ Pollut* 1987; 48:61-67.
18. Strojan CL. The impact of zinc smelter emissions on forest litter arthropods. *Oikos* 1978; 31:41-46.
19. Zullini A, Peretti E. Lead pollution and moss-inhabiting nematodes of an industrial area. *Water Air Soil Pollut* 1986; 27:403-410.
20. Bisessar S. Effects of heavy metals on microorganisms in soils near a secondary lead smelter. *Water Air Soil Pollut* 1982; 17:305-308.
21. Hopkin SP, Martin MH. The distribution of zinc, cadmium, lead and copper within the hepatopancreas of the woodlouse. *Tiss Cell* 1982; 14:703-715.
22. Hopkin SP. Ecophysiological strategies of terrestrial arthropods for surviving heavy metal pollution. In: Velthuis HHW, ed. *Proc Third European Congress of Entomology*. Amsterdam: Nederlandse Entomologische Vereniging, 1986:263-266.
23. Cooke M, Jackson A, Nickless G et al. Distribution and speciation of cadmium in the terrestrial snail *Helix aspersa*. *Bull Environ Contam Toxicol* 1979; 23:445-454.
24. Joosse ENG, Buker JB. Uptake and excretion of lead by litter dwelling Collembola. *Environ Pollut* 1979; 18:235-240.
25. Van Straalen MN, Burghouts TBA, Doornhof MJ et al. Efficiency of lead and cadmium excretion in populations of *Orchesella cincta* (Collembola) from various contaminated forest soils. *J Appl Ecol* 1987; 24:953-968.
26. Hunter BA, Johnson MS, Thompson DJ. Ecotoxicology of copper and cadmium in a contaminated grassland ecosystem. II. Invertebrates. *J Appl Ecol* 1987; 24:587-599.
27. Ernst WHO, Schat H, Verkeleij JAC. Evolutionary biology of metal resistance in *Silene vulgaris*. *Evolut Trends Plants* 1990; 4:45-51.

28. Larsson S. Stressful times for the plant stress-insect performance hypothesis. *Oikos* 1989; 56:277-283.

29. Villemant C. Influence de la pollution atmosphérique sur les populations d'aphides du pin sylvestre en forêt de roumare (Seine-Maritime). *Environ Pollut* 1981; 24:245-262.

30. Heliövaara K, Väisänen R, Kemppe E. Change of pupal size of *Panolis flammea* (Lepidoptera: Noctuidae) and *Bupalus piniarius* (Geometridae) in response to concentration of industrial pollutants in their food plants. *Oecologia* 1989; 79:179-183.

31. Holopainen JK, Oksanen J. Arboreal insects as indicators of air pollution effects on woody plants. In: Munawar M, Hänninen O, Roy S et al, eds. *Bioindicators of Environmental Health*. Amsterdam: SPB Academic Publ., 1995:83-96.

32. White TCR. The abundance of invertebrate herbivores in relation to the availability of nitrogen in stressed food plants. *Oecologia* 1984; 63:90-105.

33. Sierpinski Z. Luftverunreinigungen und forstschädlinge. *Z Ang Ent* 1985; 99:1-6.

34. Underwood EJ. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. New York: Academic Press, 1977.

35. Nicholas DJD, Egan AR, eds. *Trace Elements in Soil-Plant-Animal System*. New York: Academic Press, 1975.

36. Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Amsterdam: Elsevier Sci Publ., 1986.

37. Royal Commission. *Noxious Vapours*. London: Royal Commission Rep 614, Her Majesty's Stationary Office, 1878.

38. Prell H. Die schädigung der tierwelt durch die fernwirkungen von industrieabgasen. *Arch Gewerbepathol Gewerbehyg* 1936; 7:656-670.

39. Newman JR. The effects of air pollution on wildlife and their use as biological indicators. In: *Animals as Monitors of Environmental Pollutants*. Washington DC: National Academy of Sciences, 1979:223-232.

40. Newman JR, Yu M. Fluorosis in black-tailed deer. *J Wildl Dis* 1976; 12:39-41.

41. Webster I. Asbestosis in non-experimental animals in South Africa. *Nature* 1963; 197:506.

42. Jop K. Quality evaluation of roe deer antlers from an industrial region of southern Poland. *Acta Theriol* 1979; 24:23-32.

43. Bobek B. A model for optimization of roe deer management in central Europe. *J Wildl Manage* 1980; 44:837-841.

44. Grodzinska K, Grodzinski W, Zeveloff SI. Contamination of roe deer forage in a polluted forest of southern Poland. *Environ Pollut* 1983; 30:257-276.

45. Müller P. Cadmium concentration in roe deer (*Capreolus capreolus*) and plants. *Naturwissenschaften* 1985; 72:664-665.

46. Black HC, Hooven EH. Response of small-mammal communities to habitat changes in western Oregon. In: Black HC, ed. *Wildlife and Forest Management in the Pacific Northwest*. Corvallis: Oregon State Univ, School of Forestry, 1974:177-186.

47. Douglass RJ. Assessment of the use of selected rodents in ecological monitoring. *Environ Manage* 1989; 13:355-363.
48. Llacuna S, Gorriç A, Durfort M et al. Effects of air pollution on passerine birds and small mammals. *Arch Environ Contam Toxicol* 1993; 24:59-66.
49. Morrison ML. Bird populations as indicators of environmental change. *Current Ornithol* 1986; 3:429-451.
50. Wiens JA. *The Ecology of Birds Communities. Foundations and Patterns*. Cambridge Univ Press, 1989.
51. Koskimies P. Birds as a tool in environmental monitoring. *Ann Zool Fennici* 1989; 26:153-166.
52. Wild H. Termites and the serpentines of the Great Dyke of Rhodesia. *Trans Rhod Sci Ass* 1975; 57:1-11.
53. D'Orey FLC. Contribution of termite mounds to locating hidden copper deposits. *Trans Inst Min Metall* 1975; 84:150-151.
54. Fangmeier A, Steubing L. Cadmium and lead in the food web of a forest ecosystem. In: Georgii H-W, ed. *Atmospheric Pollutants in Forest Areas*. Dordrecht: Kluwer Acad Publ., 1986:223-234.
55. Nuorteva P, Nuorteva S-L, Oja A et al. Two Achille's heels for metals in the Finnish forest ecosystems. *Proc VI Conf Bioindicators Deteriorationis Regionis, Ceske Budejovice*, 1992:72-77.
56. Maavara V, Martin A-J, Oja A et al. Sampling of different social categories of red wood ants (*Formica* s.str.) for biomonitoring. In: Markert B, ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim: VCH, 1994:465-489.
57. Coughtrey PJ, Martin MH. The uptake of lead, zinc, cadmium and copper by the pulmonate mollusc *Helix aspersa* Müller, and its relevance to the monitoring of heavy metal contamination of the environment. *Oecologia* 1977; 27:65-74.
58. Carter A. Cadmium, copper and zinc in soil animals and their food in a red clover system. *Can J Zool* 1983; 61:2751-2757.
59. Greville RW, Morgan AJ. Seasonal changes in metal levels (Cu, Pb, Cd, Zn and Ca) within the grey field slug, *Deroceras reticulatum*, living in a highly polluted habitat. *Environ Pollut* 1989; 59:287-303.
60. Richmond L, Beeby A. A comparative study of lead uptake by three populations of the snail *Helix aspersa* Müller. *Pol J Environ Stud* 1992; 1:9-13.
61. Kagi JHR, Kojima Y. *Metallothionein II*. Basel: Birkhauser, 1987.
62. Phillips DJH. *Quantitative Aquatic Biological Indicators*. London: Applied Sci Publ., 1980.
63. Rosenberg GD. An ontogenic approach to the environmental significance of bivalve shell chemistry. In: Rhoads DC, Lutz RA, eds. *Skeletal Growth of Aquatic Organisms*. New York: Plenum Press, 1980:133-168.
64. Newman MC, Mulvey M, Beeby A et al. Snail (*Helix aspersa*) exposure history and possible adaptation to lead as reflected in shell composition. *Arch Environ Contam Toxicol* 1994; 27:346-351.
65. Gunnarson T, Tunlid A. Recycling of faecal pellets in isopods: microorganisms and nitrogen compounds as potential food for *Oniscus asellus* L. *Soil Biol Biochem* 1986; 18:595-600.
66. Wieser W. Copper in isopods. *Nature* 1961; 191:2020.

67. Hopkin SP, Martin MH. Heavy metals in woodlice. Symp Zool Soc Lond 1984; 53:143-166.
68. Drobne D. Terrestrial isopods. A good choice for toxicity testing of pollutants in the terrestrial environment. Environ Toxicol Chem 1997; 16:1159-1164.
69. Adams WJ. Aquatic toxicology testing methods. In: Hoffman DJ, Rattner BA, Burton GA et al., eds. Handbook of Ecotoxicology. Boca Raton: Lewis, 1995:25-46.
70. Drobne D, Hopkin SP. Ecotoxicological laboratory test for assessing the effects of chemicals on terrestrial isopods. Bull Environ Contam Toxicol 1994; 53:390-397.
71. Farkas S, Hornung E, Fisher E. Toxicity of copper to *Porcellio scaber* Latr. (Isopods) under different nutritional status. Bull Environ Contam Toxicol 1996; 57:582-588.
72. Bibic A, Drobne D, Štrus J et al. Assimilation of zinc by *Porcellio scaber* (Isopoda, Crustacea) exposed to zinc. Bull Environ Contam Toxicol 1997; 58:814-821.
73. Hopkin SP, Jones DT, Dietrich D. The isopod *Porcellio scaber* as a monitor of bioavailability of metals in terrestrial ecosystems: towards a "woodlouse watch" scheme. Sci Total Environ 1993; Suppl:357-365.
74. Dallinger R, Berger B, Birkel S. Terrestrial isopods: useful biological indicators of metal pollution. Oecologia 89:32-41.
75. Edwards CA, Lofty JR. Biology of Earthworms. London: Chapman and Hall, 1977.
76. Lee KE. Earthworms: their Ecology and Relationships with Soils and Land Use. Sydney: Academic Press, 1985.
77. Tomlin AD, Protz R. Soil faunal activity and soil microfabrics in sustainable cropping systems. Proc Entomol Soc Ontario 1990; 121:25-41.
78. Ma WC. The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. Pedobiologia 1982; 24:109-119.
79. Morgan AJ, Morris B, James N et al. Heavy metals in terrestrial macroinvertebrates: species differences within and between trophic levels. Chem Ecol 1986; 2:319-334.
80. Curry JP. The ecology of earthworms in reclaimed soils and their influence on soil fertility. In: Edwards CA, Neuhauser EF, eds. Earthworms in Waste and Environmental Management. The Hague: SPB Academic, 1988:251-261.
81. Butt KR, Frederickson J, Morrison RM. An earthworm cultivation and soil inoculation technique for land restoration. Ecol Engin 1995; 4:1-9.
82. Hogg TW. Immunity of some low forms of life from lead poisoning. Chem News 1895; 71:233-234.
83. Ash CPJ, Lee DL. Lead, cadmium, copper and iron in earthworms from roadside sites. Environ Pollut 1980; 22:59-67.
84. Ireland MP. Heavy metal uptake and tissue distribution in earthworms. In: Satchell JE, ed. Earthworm Ecology. London: Chapman and Hall, 1983:247-265.
85. Beyer WN, Cromartie EJ. A survey of lead, copper, zinc, cadmium, chromium, arsenic and selenium in earthworms and soil from diverse sites. Environ Monit Assess 1987; 8:27-36.

86. Morgan AJ, Corp N. Assessing soil metal pollution with earthworms: indices derived from regression analyses. In: Gregh-Smith PW, Becker H, Edwards PJ et al., eds. *Ecotoxicology of Earthworms*. Andover: Intercepted Ltd., 1992:233-237.

87. Palzenberger M. Earthworms as bioindicators of soil copper. What might be indicated? Proc Third Int Conf Biogeochem Trace Element. Paris, 1995:9-10.

88. Streit B. Effects of high copper concentration on soil invertebrates (earthworms and oribatid mites). *Experimental results and a model*. *Oecologia* 1985; 32:203-212.

89. Pearce TG. Gut content of some lumbricid earthworms. *Pedobiologia* 1978; 18:153-157.

90. Morgan JE, Morgan AJ. Seasonal changes in the tissue-metal (Cd, Zn and Pb) concentrations in two ecophysiologically dissimilar earthworm species: pollution monitoring implications. *Environ Pollut* 1993; 82:1-7.

91. Honda K, Nasu T, Tatsukawa R. Metal distribution in the earthworm *Pheretima hilgendorfi*, and their variations with growth. *Arch Environ Contam Toxicol* 1984; 13:427-432.

92. Neushauer EF, Cukic ZV, Malecki MR et al. Bioconcentration and biokinetics of heavy metals in the earthworm. *Environ Pollut* 1995; 89:293-301.

93. Ma WC. Heavy metal accumulation in the mole, *Talpa europea*, and earthworms as indicators of metal bioavailability in terrestrial environments. *Bull Environ Contam Toxicol* 1987; 39:933-938.

94. Corp N, Morgan AJ. Accumulation of heavy metals from polluted soils by the earthworms, *Lumbricus rubellus*: can laboratory exposure of "control" worms reduce biomonitoring problems? *Environ Pollut* 1991; 74:39-52.

95. Weigmann G. Heavy metal levels in earthworms of a forest ecosystem influenced by traffic and air pollution. *Water Air Soil Pollut* 1991; 57-58:655-663.

96. Bengtsson G, Rundgren S. Seasonal variation of lead uptake in the earthworm *Lumbricus terrestris* and the influence of soil liming and acidification. *Arch Environ Contam Toxicol* 1992; 23:198-205.

97. Outridge PM, Scheuhammer AM. Bioaccumulation and toxicology of nickel: implications for wild mammals and birds. *Environ Rev* 1993; 1:172-197.

98. Keles JA, Ringsby TH, Lierhagen S. Metals and selenium in wild animals from Norwegian area close to Russian nickel smelters. *Environ Monit Assess* 1995; 36:251-270.

99. Wren CD. A review of metal accumulation and toxicity in wild mammals. I. Mercury. *Environ Res* 1986; 40:210-244.

100. Smith TG, Armstrong FAJ. Mercury in seals, terrestrial carnivores and food items of the Inuit from Holman, NWT. *J Fish Res Board Con* 1975; 32:795-801.

101. Bull KR, Roberts RD, Inskip MJ et al. Mercury concentrations in soil, grass, earthworms and small mammals near an industrial emission source. *Environ Pollut* 1977; 12:135-140.

102. Bargagli R, Cateni D, Nelli L. Environmental impact of trace element emission from geothermal power plants. *Arch Environ Contam Toxicol* 1997; 33:172-181.

103. Antonio Garcia MT, Martinez-Conde E, Corpas Vazques I. Lead levels of feral pigeons (*Columba livia*) from Madrid (Spain). *Environ Pollut* 1988; 54:89-96.

104. Marcus AH. Multicompartment kinetic models for lead. 1: Bone diffusion models for long-term retention. *Environ Res* 1985; 36:441-458.
105. Johnson MS, Pluck H, Hutton M et al. Accumulation and renal effects of lead in urban populations of feral pigeons, *Columbia livia*. *Arch Environ Contam Toxicol* 1982; 11:761-777.
106. Loranger S, Demers G, Kennedy G et al. The pigeon (*Columbia livia*) as a monitor for manganese contamination from motor vehicles. *Arch Environ Contam Toxicol* 1994; 27:311-317.
107. Fizner RE, Rickard WH, Hinds WT. Excrement from heron colonies for environmental assessment of toxic elements. *Environ Monit Assess* 1982; 1:383-392.
108. Leonzio C, Massi A. Biomonitoring metals in bird eggs: a critical experiment. *Bull Environ Contam Toxicol* 1989; 43:402-406.
109. Fossi MC, Leonzio C, eds. *Nondestructive Biomarkers in Vertebrates*. Boca Raton: Lewis Publ., 1994.
110. Hunter BA, Johnson MS, Thompson DJ. Ecotoxicology of copper and cadmium in a contaminated grassland ecosystem. III. Small mammals. *J Appl Ecol* 1987; 24:601-614.
111. Ferns PN. Diet of *Microtus agrestis* population in SW Britain. *Oikos* 1976; 27:506-511.
112. Johnson MS, Roberts RD. Distribution of lead, zinc, cadmium and fluoride in small mammals from polluted environments. *Oikos* 1978; 30:153-159.
113. Cooke JA, Andrews SM, Johnson MS. Lead, zinc, cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grassland established on fluorspar tailing. *Water Air Soil Pollut* 1990; 51:43-54.
114. Stevensen JB. Disposition of toxic metals in the agricultural food chain. 2. Steady-state bovine tissue biotransfer factors. *Environ Sci Technol* 1992; 26:1915-1921.
115. Shore RF. Predicting cadmium, lead and fluoride levels in small mammals from soil residues and by species-species extrapolation. *Environ Pollut* 1995; 88:333-340.
116. Beyer WN, Pattee OM, Sileo L et al. Metal contamination in wildlife living near two zinc smelters. *Environ Pollut* 1985; 38:63-86.
117. Van Straalen NM, Van Wensem J. Heavy metal content of forest litter arthropods as related to body-size and trophic level. *Environ Pollut* 1986; 42:209-221.
118. Laskowski R. Are the top carnivores endangered by heavy metal biomagnification? *Oikos* 1991; 60:387-390.
119. Gorree M, Tamis WLM, Traas TP et al. BIOMAG: a model for biomagnification in terrestrial food chains. The case of cadmium in the Kempen, the Netherlands. *Sci Total Environ* 1995; 168:215-223.
120. Pascoe GA, Blanchet RJ, Linder G. Food chain analysis of exposure and risks to wildlife at a metal-contaminated wetland. *Arch Environ Contam Toxicol* 1996; 30:306-318.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТЕНИЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕТАЛЛАМИ ЗЕМЕЛЬ

Введение

Рост беспокойности состоянием природной среды, а также тем, что плохое качество среды стало все чаще отрицательно влиять на здоровье людей, в известной степени стимулировал и развитие исследований и технологий для предотвращения загрязнения природы, и восстановления ранее загрязненных территорий. Там, где первичными источниками загрязнения являются металлы (рудники, плавильные производства), стратегия восстановления обычно включает технологические решения для снижения концентраций, подвижности и токсичности металлов и их соединений. За последнее время были изданы многочисленные руководства, посвященные развитию технологий локализации отходов, способов перевода их в твердое состояние, стабилизации путем стеклования, заключения в полимерные микрокапсулы либо цементирование [1–7]. Для разделения и/или концентрирования металлов были разработаны технологии, основанные на физических методах (флотация, сортировка с помощью грохотов, магнитная или гравитационная сепарация), а также на реакциях химического выщелачивания и электрокинетических методах обработки [1, 7–10]. Однако большинство этих технологий дороги, как при установке оборудования, так и во время его эксплуатации, и часто требуют специальной инженерной подготовки.

Биологические технологии, такие как использование активированного ила и других систем «живых взвесей», в течение десятков лет используются для очистки промышленных и бытовых стоков. После 1970 г. начали проводить работы, направленные на разложение углеводородов нефти в водоносных слоях с помощью биологических агентов, и сейчас аборигенные группы микроорганизмов (при подаче азота, фосфора и/или кислорода) широко применяются для очистки территорий, загрязненных углеводородами нефти или хлорированными растворителями [11, 12]. Однако, в отличие от органических загрязнителей,

токсичность металлов заложена в структуре их атомов, что обычно не позволяет трансформировать металлы в совершенно безвредные формы. Тем не менее, как говорилось в предыдущих главах, некоторые живые организмы могут изменять физико-химическое состояние металлов (следовательно, и их доступность, и токсичность для живых существ) с помощью реакций окисления, восстановления, метилирования или деметилирования. Микроорганизмы и высшие растения также способны влиять на распределение элементов в природе через процессы биоаккумуляции и, таким образом, играть важную роль в очищении участков, прежде загрязненных металлами. Самые технологически продвинутые подходы берут на вооружение биологические методы очистки загрязненных металлами сточных вод, а также методы промышленного использования микроорганизмов для перевода низкосортных сульфидных руд в более выщелачиваемые соединения – сульфаты (биовыщелачивание) [1]. В этих случаях использование живых организмов для перевода их в менее токсичные формы может быть не только достаточно эффективным, но и менее дорогостоящим, а также безопасным для окружающей среды.

Восстановление земель, пострадавших от влияния ныне заброшенных мест горнодобычи и выплавки металлов, а также других промышленных отходов, образовавшихся в процессе добычи руд цветных металлов, во всех умеренных и влажных регионах представляет собой большую проблему. Предметами особого беспокойства являются: влияние металлов, а также кислых шахтных стоков на водные экосистемы, их неблагоприятное (в том числе отдаленное) воздействие на здоровье людей, очень высокая стоимость работ. К счастью, методы биорекультивации достаточно широко известны, и благодаря способности организмов к взаимодействию с разнообразными соединениями металлов и их накоплению сегодня именно эти методы, вероятно, являются наиболее подходящими для долгосрочного процесса восстановления загрязненных металлами территорий. Более того, применение саморегулирующихся биологических систем для восстановления земель – единственный выход в случае отсутствия технологических, финансовых возможностей.

Во всем мире существует огромное количество территорий, где отмечается вредное воздействие металлов на экосистемы и на здоровье людей. За последние 15 лет в США было зарегистрировано свыше 40 000 мест скопления опасных отходов, и около 1 300 из них были включены в национальный список первоочередных мероприятий. [13, 14]. Из-за высокой стоимости традиционных способов переработки отходов, а также существования строгих правовых норм (например, предметы собственности во многих странах нельзя перевозить легально, пока не оговорено, кто несет ответственность за любое обнару-

женное загрязнение и очистку, если она потребуется) [13], становится очевидно, что необходимо как можно быстрее развить методы биологического восстановления. В этих методах чаще всего используются микроорганизмы (бактерии, грибки, дрожжи, водоросли) или продукты их жизнедеятельности, но и определенные виды растений также способны аккумулировать большие количества металлов, что позволяет использовать их для восстановления загрязненных районов. Однако, несмотря на продолжение исследований в этом направлении, потенциал этих развивающихся технологий пока неясен, особенно если принять во внимание успехи современной молекулярной биологии и биоинженерии. В этой главе будут рассмотрены общие представления о методах биологического восстановления, причем основное внимание будет уделено использованию растений, и особенно высших для оздоровления земель на местах, где некогда работали шахты и плавильные заводы. Информацию по проблемам биофильтрации, биореакторам и другим направлениям использования микроорганизмов можно найти в ряде недавно опубликованных руководств [1, 11, 15–18].

Для восстановления рельефа, мелиорации токсичных отходов и рекультивации нарушенных территорий необходимы знания и методы разных отраслей: гидрогеологии, инженерного дела, геохимии, биологии, почвоведения. Для достижения успеха и окупаемости любые ограничительные или восстановительные мероприятия должны сопровождаться экспертизой с точки зрения биологических методов восстановления, а не опираться на процедуры, основанные на какой-то одной технологии. Как отмечалось в предыдущих главах, очень важно применять комплексные подходы. В этой же главе основное внимание будет уделено тому, какие основные варианты возможны при выборе растений для восстановительных работ при очистке участков, ранее загрязненных отходами горных и плавильных предприятий, а также тому, какова роль растений в контроле и /или восстановлении загрязненных металлами территорий. В конце главы перечислено большое количество публикаций, посвященных лучшим технологиям биорекультивации.

Влияние металлов, содержащихся в отходах горных и плавильных производств

Рост производства металлов на протяжении XIX века сопровождался постепенным снижением качества (сортности) добываемых руд. Следствием этого стали два важных для окружающей среды момента. Во-первых, для получения равного количества металлов пришлось

добывать и перерабатывать больше руды. Во-вторых, наиболее богатые руды сейчас находят только в слаборазвитых странах мира.

Добыча полезных ископаемых и выплавка руд в любом месте может быть причиной нарушения сельскохозяйственных и лесных угодий, эрозии, проседания грунтов, вибрации при взрывах, нарушения и загрязнения (пылевого, металлического, шумового) как наземных, так и водных экосистем на достаточно больших территориях. Для уменьшения вредного влияния на окружающую среду приходится принимать специальные меры. Сейчас открывается очень мало новых рудников в развитых странах, где для этого требуется сбор фоновой информации, оценка возможного вреда для природы, осуществление системы контроля за состоянием воды, воздуха и земель [16–18]. Большинство шахт открывается в менее развитых странах, где правовые и технологические возможности для защиты природы обычно весьма ограничены.

Характер и степень угрозы, которую представляют отвалы шахт и плавильных производств в значительной степени зависят от того, какие именно это руды и каким способом они добываются и перерабатываются. Самым распространенным типом рудных тел являются жилы сульфидов металлов в горных породах: железа – пирит (FeS_2), меди – халькопирит (CuFeS_2), цинка – сфалерит (ZnS). Окисление сульфидов приводит к образованию кислых шахтных стоков с высоким содержанием сульфатов и металлов. Конечно, кислые воды с высоким содержанием металлов могут образовываться и в естественных условиях, когда рудные минералы находятся под влиянием атмосферных факторов, однако шахтные воды при добыче сульфидных руд все же представляют сегодня главный источник загрязнения среды металлами, поскольку здесь обрабатываются очень большие их объемы. Высвобождение металлов происходит на всех стадиях процесса, но основное загрязнение несут с собой проходящие через горные выработки воды, а также руда и отходы процессов ее добычи и дробления. Кроме того, источником загрязнения являются и выбросы в атмосферу в процессе плавки; свой вклад добавляет и ветровая эрозия незакрепленных отвалов. Там же, где для разделения руды используются дробление и флотация, свыше 90% сырья обычно идет в отходы; дальнейшее выплавление металлов из полученного концентрата, в свою очередь, сопровождается выбросом пыли и остатков полуобожженной руды с дымом. Все эти побочные продукты содержат большие количества металлов.

Таким образом, нет ничего необычного в том, что на больших территориях обнаруживаются признаки загрязнения металлами в результате горнодобычи. Например, несколько тысяч гектаров бесплодных

земель, загрязненных отвалами после выделения ценных металлов из сырья, представляют собой типичную картину в ландшафтах центрального и северного Уэльса, на юго-западе Англии, в Центральных и Северных Пеннингах. Есть данные о содержании металлов в отвалах заброшенных горных выработок и ряда промышленных предприятий по производству свинца, цинка и меди на территории Великобритании [19, 20]; часть их показана в таблице 12.1. На комплексе Кларк Форк в штате Монтана около 300×10^6 кубометров породы было извлечено из основного открытого карьера, и теперь вся эта масса вместе с грунтами из подземных выработок покрывает площадь около 10 км^2 [21]. Концентрация металлов в этих породах примерно такая же, что и в рудничных отвалах в Великобритании, а также в хвостохранилищах свинцово-цинковых рудников в Китае [22] (см. табл. 12.1).

В 1975 г. Канадский Департамент горных работ, энергетики и ресурсов провел инвентаризацию отвалов на территории Канады. Общее число их в списке достигло 718, и около 45 300 гектаров земель были заняты или находились под воздействием отвалов, вскрышных грунтов или хвостохранилищ [23]. Во многих других странах мира отвалами тоже заняты огромные территории; по оценкам, к 2000 году проблемы утилизации отходов такого типа и рекультивации занятых территорий будут актуальны для $240\,000 \text{ км}^2$ земной поверхности [21].

В процессе работы предприятий цветной металлургии образуются огромные количества диоксида серы и металлов, которые могут нанести серьезный вред значительно большим территориям, нежели те, которые заняты собственно рудниками. В районе Садбэри (Онтарио, Канада), например, медно-никелевое месторождение было открыто в 1883 г. во время строительства первой трансконтинентальной железной дороги. Добыча руды на нем широко развернулась в начале XX века, и комплексное производство (включающее добычу и дробление руды, плавление и очистку металлов) постепенно стало одним из крупнейших в мире. Кроме меди и никеля, из руды извлекают еще 12 элементов; порядка 104 км^2 вокруг предприятия полностью лишены растительности [19]. Аналогичный пример: примерно $4\,000 \text{ км}^2$ земель в Соединенном Королевстве было выведено из сельскохозяйственного оборота с тех пор, как римляне начали добывать руду и выплавлять металлы.

Кроме загрязнения почвы и нарушения растительного покрова, еще одним из самых вредных для окружающей природной среды последствием горных работ является попадание в подземные воды кислых дренажных вод. В результате взаимодействия разрабатываемых сульфидных руд и пустых пород с богатыми кислородом водами, при

Таблица 12.1.

Содержания металлов (мкг/г сухого веса) в рудничных отвалах и отходах предприятий цветной металлургии [19–22]

Местность	Pb	Zn	Cu	Cd
Трелоган, Флинтшир (Англия)	10500	35900	80	–
Снайбич, Шропшир (Англия)	20900	20500	30	–
Эктон, Стаффордшир (Англия)	29900	20200	15400	–
Гождинан, Кардиганшир (Англия)	15400	1400	210	–
Вэн, Монтгомеришир (Англия)	10500	1200	90	–
Минера, северный Уэльс (Англия)	14000	34000	625	435
Вай Фэн, центральный Уэльс (Англия)	42400	6700	376	268
Комплекс Кларк Форк (США)	1885	14500	6865	11
Шахта Фанку (Китай)	34300	36500	215	83

каталитическом участии бактерий образуются кислые воды с высоким содержанием металлов и сульфатов (примеры химического состава таких вод приведены в табл. 12.2). Разработка открытого карьера в Беркли (гигантская выемка глубиной 390 м) закончилась в 1982 г., после чего прекратилась и откачка вод, загрязненных металлами. После этого грунтовые воды (около 40%) и поверхностные стоки (порядка 60%) стали заполнять яму бывшего карьера, и уровень их продолжает повышаться примерно на 22 метра в год. Эти воды достигнут нижней точки края карьера к 2011 году, после чего, вероятно, металлы в составе кислых стоков будут вносить свой вклад в загрязнение уже загрязненных земель, а также местечка Сильвер Боу Крик [18, 21]. На комплексе Кларк Форк физико-химические характеристики карьерных вод сходны по составу с таковыми вод, фильтрующихся из отвалов породы и хвостохранилищ на других месторождениях; как правило, содержание металлов в более глубоких водах выше. В тропиках северной территории Австралии тоже есть заполненный водой открытый карьер (бывшая шахта Рам Джангл); значения содержания цинка, меди и сульфатов в воде показаны в табл. 12.2 [25]. В рамках проекта восстановления там проводилось определение количества металлов, поступающих из разных источников. Было показано, что основное количество металлов поставляют отвалы исходной горной породы и отвалы породы, оставшейся после выщелачивания меди, и лишь 5% общего количества поступало из хвостохранилищ. Кроме того, математическое моделирование процесса переноса газов, сопровождающих окисление пирита внутри терриконов, позволило рассчитать, что эти отвалы будут служить источником загрязнения окружающей среды еще около 500 лет [26].

Таблица 12.2.

Физико-химические характеристики кислых промывных вод на ряде старых шахт [18, 25]

Место, тип вод пробы	pH	Сульфат, мг/л	Cd, мг/л	Cu, мг/л	Pb, мг/л	Zn, мг/л
Онтарио, хвостохранилище заброшенного уранового рудника						
фильтрующиеся воды	2,0	7440	0,05	3,6	0,700	11,4
Британская Колумбия, горные отвалы действующего серебряного рудника						
сточные воды	2,8	7650	0,50	90,0	<2,000	53,2
Район Бутте, заброшенный открытый карьер (медь, цинк, марганец, свинец, серебро, золото)						
вода в карьере (1м)	2,7	4850	1,08	133,0	0,112	9,8
вода в карьере (100м)	3,2	6760	1,87	203,0	0,522	22,1
Шахта Рам Джангл, Северная Территория Австралии, заброшенный открытый разрез по добыче урана и меди						
шахтная вода	2,6	8200		60,0		7,0

Кислые шахтные воды и поверхностные отвалы – это основные постоянно действующие источники загрязнения, общие для многих районов добычи полезных ископаемых. Они достаточно хорошо изучены для угольных шахт, где пирит в угле и перекрывающих пластах начинает окисляться при соприкосновении с воздухом и водой, образуя ионы железа и серную кислоту [27–29]. Когда кислые шахтные воды просачиваются в реки и другие водоемы, металлы в виде ионов и частиц могут переноситься водой на сотни километров от месторождения. И даже на таких расстояниях в поверхностных слоях иногда обнаруживается достаточно высокое содержание металлов, которое, в свою очередь, может затем служить источником вторичного загрязнения. Высокие показатели содержания металлов часто впоследствии отмечаются в тканях и органах водных животных, а признаки загрязнения металлами могут проявляться как изменение количества таксонов в сообществах крупных бентосных беспозвоночных [30, 31].

Предотвращение процессов просачивания кислых шахтных вод и контроль над ними

Кислые шахтные воды формируются прежде всего там, где есть отходы, содержащие сульфиды, а также кислород и вода; определенное

влияние оказывают активность микроорганизмов, температура и уровень рН. Поэтому препятствовать развитию этого процесса и загрязнения окружающей среды можно, если удастся устранить, ослабить или как-то изменить влияние одного или нескольких из пяти факторов (контроль температуры вряд ли возможен). Таким образом, наиболее важные меры контроля и предотвращения включают следующее:

1) удаление (путем обработки реагентами) сульфидных минералов из отвалов и хвостов либо их изоляция;

2) исключение доступа кислорода с помощью какого-либо покрова (почвы, воды, синтетического материала), мало проницаемого для кислорода;

3) снижение просачивания воды путем использования специальных барьеров или изменения проницаемости загрязненных сред;

4) ограничение бактериальной активности с помощью бактерицидных препаратов;

5) контроль уровня рН, например, с помощью извести, известняка или едкого натра.

Чтобы контроль за состоянием окружающей среды был достаточно эффективным (в том числе и экономически), необходимо учитывать физико-химические характеристики отвалов, а также особенности климата, топографии и гидрологии района, принимая во внимание и уровень чувствительности природных сообществ к просачивающимся из шахт кислым дренажным водам. К настоящему времени разработано достаточно много технологий для разделения, обработки или смешивания пород из отвалов и хвостов [1–10]. В целом, однако, одним из самых надежных способов оказывается укрытие отвалов, поскольку отсутствие воды и кислорода не только ограничивает образование кислоты, но и препятствует распространению продуктов окисления в окружающей среде. Поэтому далее речь пойдет о методах укрытия отвалов.

Почвенный и растительный покров

Для снижения стоимости работ просачивание часто пытаются ограничивать, укрывая рудничные отвалы одним слоем тонкодисперсной почвы (глины или ила). Однако, по мнению М. Сенгупта [18], для того, чтобы быть эффективным, слой почвы должен иметь достаточную толщину, так как он подвергается значительным сезонным колебаниям уровня влажности (а диффузия кислорода повышается при высыхании почвы), а также воздействию мороза, водной и ветровой эрозии, передвижения солей из укрываемых отвалов. Поэтому для уменьшения этих воздействий в качестве покрытия часто исполь-

зуют также растительность или камни. Если накладывается несколько слоев, каждый из которых выполняет свои функции, то общая эффективность сооружения заметно повышается.

Известняк или другие понижающие кислотность материалы можно рассыпать непосредственно по поверхности отвала, что снижает кислотность фильтрующейся воды. Но вода поверхностных стоков часто скапливается в понижениях, трещинах или участках с лучшей проницаемостью, где щелочные агенты быстро нейтрализуются. Чтобы этого не происходило, поверх щелочного слоя накладывают слой тонкозернистой почвы или синтетические материалы (или и то, и другое); при этом уменьшается проникновение кислорода, скопление воды и ее просачивание через верхний грубозернистый слой. Последний, как правило, образован глинистой почвой с примесью песка. Наконец, очень важен растительный покров, формирующийся на поверхности верхнего слоя почвы, причем не только с точки зрения эстетической или для использования поверхности, но прежде всего потому, что он закрепляет перекрывающий слой, защищая его от эрозии и перехватывая просачивающуюся воду. Кроме того, испарение влаги растениями тоже уменьшает количество воды, проникающей внутрь слоя, а также снижает иссушение почвы и образование трещин.

Водная оболочка

Хорошо известно, что размещение потенциально агрессивных отвалов горных пород под водой – это самый эффективный метод, так как ограничение доступа кислорода ингибирует образование кислоты. Поэтому, с учетом характеристик месторождения, отходы сбрасывают в затопленные горные выработки, искусственные водоемы или озера и моря, что является одной из самых надежных мер борьбы с ними. Размещение отходов, при хранении которых возможно образование кислоты, в затопленных старых угольных шахтах (как открытых, так и подземных) практикуется достаточно часто; при этом повышение кислотности часто удается остановить или снизить [18]. Однако возможностей для такого способа захоронения отходов не так уж много, так как существующее законодательство запрещает сброс породы в озера и моря. По мнению М. Сенгупта [18], к этим способам захоронения следует прибегать только тогда, когда исчерпаны все возможности размещения отвалов на земле. Когда доступны источники воды и нет недостатка в размере территории, устройство искусственных ветландов (которые создаются очень тщательно, в соответствии со специально разработанным экспертным проектом, когда они могут функционировать достаточно долго) может оказаться наиболее выигрышным вариантом, в том числе и по стоимости.

Когда не удается предотвратить просачивания кислых шахтных вод, необходимо поставить препятствия для распространения образующихся веществ, изменяя направления поверхностных стоков, снижая возможность просачивания через осадки, минимизируя подпитку за счет грунтовых вод. Возможна обработка дренажных вод: нейтрализация (после добавления щелочных реагентов, перемешивания и аэрации осадок удаляют), ионообмен, обратный осмос или электролиз. Кроме того, как отмечалось в предыдущих главах, очень важную роль в удалении металлов могут играть грибы, мхи и высшие растения. Там, где стоки невелики, искусственные «болота» с участием водорослей и растений могут оказаться важным дополнением к очистным сооружениям, повышая уровень pH и способствуя осаждению (на листьях) выпадающих в осадок веществ. Ступень «доочистки» с помощью биологических систем (вместо установки дополнительных дорогостоящих средств контроля) также оказывается весьма полезной; она обеспечивает максимальную очистку, как бы страхуя возможные упущения вследствие недостаточной эффективности очистных сооружений [32].

Технологии биорекультивации выработанных шахт

В старых горнодобывающих районах обычно существует большое число мелких рудников, каждый из которых дает относительно небольшое количество кислых стоков; реже имеется одно горное предприятие и/или одно плавильное производство, дающее огромный объем отвалов и стоков. В последнем случае защитные меры часто осуществляются путем строительства очистных сооружений, которые могут быть очень дорогостоящими, особенно при длительных сроках функционирования. В силу физических, экономических и эстетических причин этот метод может оказаться невыполнимым при наличии нескольких сравнительно небольших заброшенных шахт, разбросанных по территории районов. В каждой такой точке ежедневно образуется относительно небольшое количество стоков (например, несколько десятков или одна–две сотни кубометров), однако принимать меры все равно необходимо, так как суммарный объем стоков за длительное время может быть весьма существенным и представлять опасность для окружающей среды. Более того, в ряде стран было принято решение о том, что любые кислые шахтные стоки или воды, соприкасающиеся с любыми породами отвалов или хвостов, должны отводиться в накопительные емкости и подвергаться соответствующей обработке прежде, чем они могут быть сброшены в лю-

бые природные водоемы. В Колорадо, например, существует по меньшей мере 10 000 закрытых рудников, и только некоторые из них вносят существенный вклад в загрязнение рек. Однако даже того, что попадает в водоемы, оказалось достаточным, чтобы уничтожить всех водных обитателей в 25 водосборных бассейнах и реках протяженностью 450 миль, сделав их воды непригодными для всякого использования [33].

Для большинства таких ситуаций применение биологических систем, по-видимому, являются наиболее подходящей технологией, способной снизить кислотность и уровень загрязнения металлами. Как отмечалось в главе 7, нитчатые грибы обладают наиболее разносторонними способностями к поглощению и связыванию катионов многих металлов (железа, никеля, меди, цинка, кадмия, свинца, урана, тория, лантана). Хотя во многом аккумуляция металлов разными группами микроорганизмов происходит сходным образом, грибы имеют и некоторые особенности, в том числе уникальные (например, очень высокий уровень устойчивости, а также специфичную форму роста нитей или гифов, которая обеспечивает высокую эффективность освоения территории), что делает их весьма полезными для процессов восстановления на горных отвалах. Однако эти возможности грибов все еще используются очень мало. В то же время, грибы некоторых родов способны существовать в экстремальных физических и химических условиях, в частности при низких рН, характерных для шахтных стоков. Так, в Огайо и Западной Вирджинии вдоль «берегов» потоков кислых шахтных вод было обнаружено большое число колоний грибов [34]; более разнообразная и многочисленная (по сравнению с контролем) микобиота (42 рода нитчатых грибов и дрожжей) была найдена в ручье, несущем стоки горных выработок [35]. Более того, в некоторых условиях грибы могут усваивать нерастворимые соединения металлов (сульфиды). Например, М. Вэйнрайт и С. Грэйстон [36] обнаружили, что *Aspergillus niger* обладает способностью окислять сульфиды меди, свинца и цинка до сульфатов, а частицы сульфидов в экспериментальной среде адсорбировались на поверхности мицелия. Позднее было показано, что грибок *Mucor flavus* также способен адсорбировать из кислых шахтных вод сульфид свинца, содержащие цинк частицы и гидроксиды железа [37].

Создание комплексных самоподдерживающихся биологических систем, действующих одновременно или последовательно, – это, по-видимому, наиболее надежный подход к долгосрочной защите природной среды [32]. Эффективность синхронного действия разных биологических процессов, способствующих очистке шахтных стоков, была показана Р. Скерриттом и Дж. Лестером [38], которые обнаружили, что

водоросли, создающие эффект «цветения воды», в искусственных меандрах очень эффективно удаляли из воды металлы, а при объединении с бактериальной системой способствовали повышению pH, так что вода на выходе была не такой кислой и не содержала металлов.

Удаление металлов с помощью микроорганизмов или микробных продуктов – это на сегодня самая совершенная из биологических технологий очистки. Вещества, способные связывать металлы (сидерофоры), вырабатываются многими микроорганизмами, и сейчас основное внимание уделяется разработке биотехнологий, основанных на применении природных и химически модифицированных сидерофоров, закрепляемых на инертных носителях. А после того, как было обнаружено, что уран и торий способны индуцировать выработку сидерофоров в организмах *Pseudomonas aeruginosa* [39], некоторые варианты этого подхода удалось с успехом применить для извлечения из радиоактивных отходов плутония, урана и тория [40]. Наконец, технологии с применением *Thiobacillus ferroxidans* или близких видов, которые обладают свойством вырабатывать энергию в процессе разложения сульфидов металлов, представляют достаточно дешевую альтернативу другим методикам извлечения металлов; их начали использовать с конца 1970х гг. Сейчас также существует возможность применения этих бактерий в биореакторах для обработки твердых отходов, содержащих металлы [13].

В целом, большинство высокотехнологичных подходов к проблеме восстановления окружающей среды сейчас основано на использовании бактерий, грибов, дрожжей и водорослей [11–15, 41–43], но важную роль могут играть и высшие растения. Ниже будут изложены некоторые соображения по поводу того, как можно использовать для этих целей растения.

Роль растений при создании искусственных ветландов

Примеры эффективного использования природных заболоченных участков в качестве систем очистки для небольших объемов кислых шахтных стоков были описаны Х. Фон Михаэлисом [32]. Например, когда стоки от отвалов завода по производству цинка и свинца в штате Нью Йорк были отведены в зарастающее болото, вытекающая из него вода содержала на 30–90% меньше твердых взвесей, а также цинка, свинца, меди, железа и марганца. Другой пример: в природной болотной системе в Западной Вирджинии, куда сливали кислые сточные воды с терриконов угольных шахт, при соприкосновении загрязненного раствора со сфагновыми мхами болота происходило осаж-

дение трехвалентного железа в виде студенистого гидроксида. Кроме того, на расстоянии примерно 50 м от шахт в воде болота показатель рН изменялся от 3,05 до 6,05, а содержание сульфатов и железа снижалось более чем в 20 раз. В местечке Повелсон Уайлдлайф в штате Огайо мох *Sphagnum recurvum* рос в воде при уровне рН 2,5, который по ходу течения постепенно изменился до 4,6, а потом и до величины между 6 и 7 над естественным выходом известняка в нижней части потока; при этом на выходе уровень содержания в воде железа, магния, сульфатов, кальция и марганца заметно снизился [18]. Однако, несмотря на описанные примеры благоприятного влияния растений на шахтные стоки при прохождении их через долго существующие природные болотные системы, такие случаи достаточно редки – либо вследствие недоступности таких болотных сообществ, либо из-за отсутствия разрешения использовать их для таких целей. Поэтому в последние годы стало широко практиковаться создание искусственных болот, чтобы использовать их биологические системы для очистки стоков от металлов [44, 45].

Такие ветланды стоят сравнительно недорого, протекающие в них естественные геохимические и биологические процессы позволяют достаточно долго очищать сточные воды от излишков металлов и биогенных веществ и снижать их кислотность. Основные механизмы такой очистки – фильтрация взвесей и коллоидных частиц, поглощение загрязняющих веществ почвой, живыми и отмершими частями растений, водорослями, осажение металлов благодаря активности бактерий как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Систему образуют субстрат, слой воды, аэробное и анаэробное сообщества микроорганизмов, водоросли, высшие растения, адаптированные к насыщенным водой анаэробным субстратам, а также позвоночные и беспозвоночные животные (рис. 12.1). Согласно рекомендации Департамента шахт США, для обеспечения эффективного функционирования системы площадь ее поверхности должна составлять около 21 м² в расчете на каждые 3,5 литра стоков в минуту. Однако М. Сенгупта [18] считает, что такая площадь может оказаться недостаточной, если система расположена достаточно высоко над уровнем моря, где пониженные температуры могут снижать скорость геохимических и биологических процессов.

Такие искусственные ветланды организованы достаточно сложно, поэтому невозможно определить долю участия в процессе снижения уровней кислотности и содержания металлов каждого из компонентов – бактерий, водорослей или высших растений; невозможно также определить потенциальные параметры ее функционирования. Многие организмы выступают как часть симбиотического сообщества, а

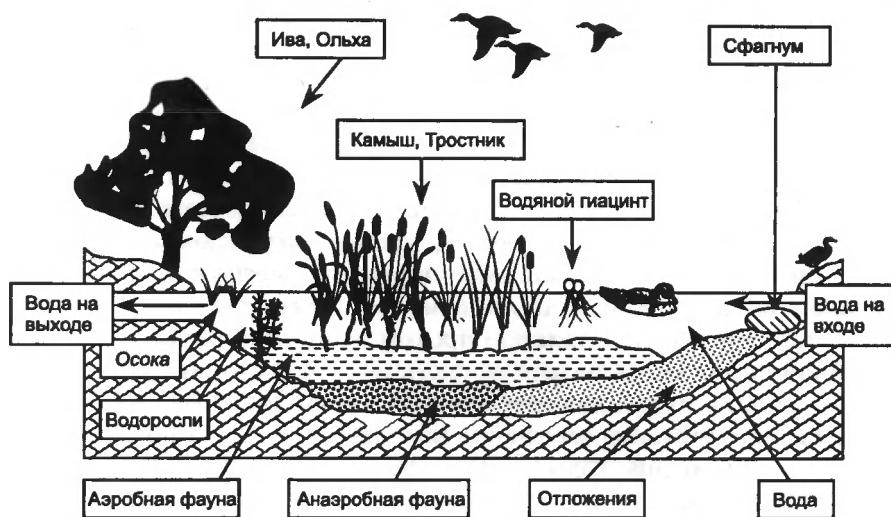


Рис.12.1. Схематичное изображение болотной экосистемы

извлечение металлов, возможно, осуществляется с помощью многих разных механизмов. Тем не менее, высшие растения в экосистемах болот выполняют ряд важных функций:

1) их стебли и листья в слое воды существенно увеличивают размер поверхностей, на которых поселяются сообщества микроорганизмов; они также могут адсорбировать и абсорбировать металлы;

2) газы из атмосферы транспортируются вниз, к корням, которые могут существовать в анаэробных условиях; там крупные микробные популяции анаэробной ризосферы осуществляют процессы нитрификации и денитрификации, а также химические реакции с участием ионов металлов;

3) разложение отмерших тканей растений служит источником энергии для микробиологических процессов.

В любом проекте по созданию ветланда рекомендуется использовать несколько местных видов растений, а не единственную комбинацию вид-субстрат. При этом снижается риск гибели системы из-за резких колебаний климатических и/или эдафических условий и обеспечивается возможность развития растительных сообществ, устойчивых к вредителям и колебаниям количества стоков. Тростники, камыши и рогозы – это виды-космополиты, и их, по возможности, нужно пересаживать из расположенных поблизости природных ветландов. Надводные и плавающие растения (см. рис. 12.2) тоже следует включать в сообщества искусственных ветландов. В качестве субстратов

иногда используют верхний слой почвы, известняки, сено или другие материалы; часто в такие водоемы помещают также сфагнум или другие мхи.

Как уже отмечалось в главе 9, мхи имеют очень высокую емкость катионного обмена, поэтому в первых искусственных ветландах старались обязательно использовать сфагнум или другие мхи. Однако мхи и гумусовые вещества могут достигать насыщения металлами за довольно короткое время, поэтому позднее в комплексах для очистки стали чаще применять другую растительность, например, с преобладанием рогозов, которые дольше сохраняют способность к аккумуляции металлов. В целом, количество металлов, которое растения способны извлечь из шахтных стоков, зависит прежде всего от биомассы растений, на которую, в свою очередь, влияет качество субстрата. Однако М. Сенгупта [18] считает, что основная роль растений в таких сообществах, по-видимому, заключается не в прямом поглощении металлов, а скорее в создании вокруг себя восстановительной среды, которая благоприятствует извлечению металлов из стоков. Таким образом, высокая продуктивность и устойчивость к металлам представляются более важными качествами при выборе растений, нежели исключительная эффективность определенных видов к аккумуляции металлов. *Typha latifolia* и *Eleocharis quadrangulata* – одни из самых толерантных видов растений, которые также отличаются высокой скоростью выделения кислорода, что создает восстановительные условия в субстрате.

Искусственные ветланды не всегда требуют специальных мер для их поддержания, хотя добавление известняка или удобрений иногда может быть весьма полезным. В некоторых случаях основную проблему создают промывы берегов водоемов течением стоков, поскольку чрезмерно высокая скорость седиментации может влиять на глубину (обычно менее 2 м) и функционирование выходных структур.

К настоящему времени большая часть искусственных ветландов была создана для очистки стоков угольных шахт, которые содержат сравнительно малотоксичные элементы типа железа и марганца. Напротив, при очистке кислых стоков рудников главная задача сводится к удалению основных загрязнителей, которые могут быть весьма токсичными для растений и животных. Вода, вытекающая из такого болота (вода «на выходе»), должна соответствовать определенным стандартам, и поэтому прогрессивное накопление токсичных металлов в виде сульфидов или гидроксидов в аэробной и анаэробной зонах через некоторое время приводит к необходимости удаления донных отложений. Проекты таких болотных систем для очистки стоков из рудников продолжают разрабатываться, хотя уже сейчас из стоков

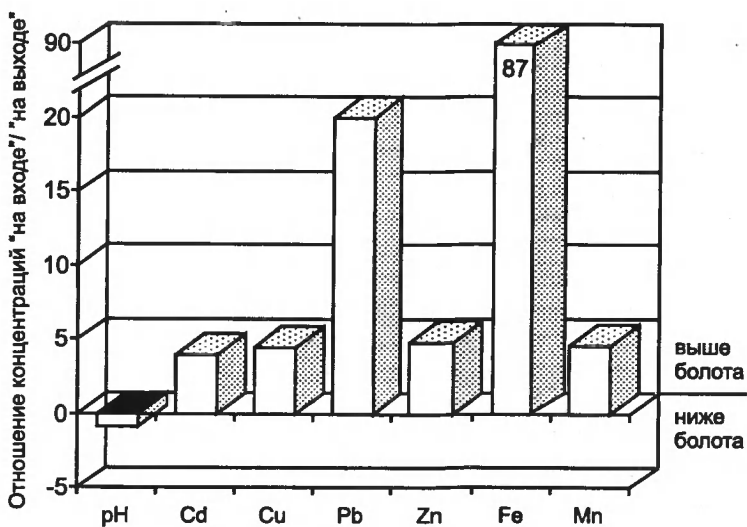


Рис. 12.2. Уменьшение концентраций металлов в сточных водах после прохождения через искусственное болото; изменения рН составляют 0,86, по [32]

удаётся извлекать довольно большое количество металлов. На рис. 12.2 показаны результаты подобного эксперимента в штате Колорадо, где стоки полиметаллического рудника Делавар Майн, омывающие большие по площади отвалы, пропускали через заболоченный водоем [32]. В результате осаждения твердых частиц из взвесей и адсорбции растворенных соединений металлов на листьях водных растений и в субстрате происходило существенное (свыше 75%) снижение содержания металлов в воде. Более того, некоторые предварительные оценки показали, что в искусственных водоемах обычно образовывалось меньшее количество донных отложений, чем в случаях применения более привычных технологий. Наконец, может оказаться оправданным с экономической точки зрения извлечение металлов из донных отложений, образующихся в процессе биологической очистки стоков [18, 45, 46].

При изучении холодных источников вулканического происхождения в национальном парке Шимокита (Япония), кислые воды которых содержали ртуть, выяснилось, что два вида мхов-печеночников (*Jungermannia vulcanicola* и *Scapania undulata*) способны очень эффективно улавливать этот металл. Эти мхи могли бы оказаться весьма ценными компонентами очистных болотных комплексов для извлечения ртути из стоков, поскольку металл откладывается в стен-

ках клеток в виде тонких нерастворимых кристаллов мета-киновари – стабильного соединения, которое потом можно легко удалить. В отличие от водорослей, которые в кислой среде могут сравнительно быстро расти, но не могут существовать достаточно долго, листья и стебли печеночников, помещенных в загрязненную ртутью воду (около 0,6 мкг/л), сохраняли свое нормальное состояние более года, накапливая каждый месяц несколько сотен микрограмм ртути на грамм собственного веса [47].

Фитоэкстракция металлов из загрязненных субстратов

В предыдущих главах было показано, что в тропической и умеренной зонах существует целый ряд неродственных видов травянистых растений, кустарников и деревьев, которые обладают толерантностью к некоторым металлам и могут накапливать их в очень высоких концентрациях. Об экофизиологии и эволюционной биологии этих растений, а также о возможностях их использования в качестве геоботанических индикаторов говорилось выше. Было показано, что гипераккумуляция металлов – это неблагоприятное с экологической точки зрения свойство, так как именно она прямо или косвенно является причиной попадания металлов вместе с пищей в организмы животных и человека, хотя само растение-аккумулятор при этом может и не испытывать никаких вредных воздействий металлов. Например, в западных районах штата Калифорния было обнаружено, что селен, присутствующий в сельскохозяйственных почвах и дренажных водах, накапливается по мере продвижения по пищевым цепям, вызывая аномалии и нарушения процесса размножения у пернатой дичи [48]. С другой стороны, некоторые виды, способные аккумулировать металлы, можно использовать в циклах очистки [49–52]. Так, на западе Калифорнии (местечко Сан Джоакин Вэлли) было предложено использовать растения, аккумулирующие селен, для снижения его содержания в почве до безопасного уровня, обеспечивая, таким образом, нормальные условия для другой растительности [53, 54]. В США начаты и другие экспериментальные работы (в частности, с использованием растения из Заира *Naumaniastrum katangese*, которое обладает способностью накапливать медь и кобальт) для освобождения почвы от загрязняющего ее радиоактивного кобальта [49].

Сейчас в основном развиваются два главных направления исследования растений, способных аккумулировать металлы. Одно из них связано с изучением возможностей промышленного извлечения

металлов из биомассы растений, как естественно произрастающих, так и культивируемых на низкосортных рудных залежах или любых почвах с повышенным содержанием металлов, которые неэкономично добывать иными способами. Другое направление посвящено проблемам детоксикации почв, загрязненных металлами, путем длительного (в течение нескольких лет) выращивания на них соответствующих видов растений.

Когда нет необходимости очень быстро привести какие-то участки земли в состояние, пригодное для дальнейшего использования, методы фитоэкстракции можно применять как очень ценную технологию, обладающую большими преимуществами по сравнению с такими дорогостоящими вариантами рекультивации как снятие и захоронение загрязненных слоев почвы. Однако для развития технологий биологического восстановления требуются такие виды растений, которые не только могут накапливать тысячи микрограмм загрязняющих веществ на грамм собственного веса (желательно в стеблях и листьях), но и способны адаптироваться к разным условиям обитания, а также продуцировать достаточное количество биомассы за сравнительно небольшие промежутки времени. К сожалению, большинство растений, способных аккумулировать металлы, встречаются в местах с очень специфичным и редким типом минерализации; они, как правило, эндемичны и имеют весьма ограниченное распространение. К тому же это обычно мелкие и медленно растущие растения, часто сорные, с малой продуктивностью; часто неясно, каковы их требования к среде. Кроме того, в природе некоторые металлофиты растут исключительно на сильно минерализованных грунтах, хотя при лабораторных условиях их удается вырастить и на «нормальных» почвах. По некоторым данным, эти особенности частично связаны с тем, что растения-металлофиты весьма чувствительны к заражению грибами. На минерализованных субстратах влияние грибов намного ниже, как и конкуренция со стороны других видов растений [49]. Однако чувствительность к грибам может оказаться проблемой в плане использования этих растений для восстановительных целей.

Тем не менее, существуют сотни видов растений из разных групп и таксонов, из которых можно выбрать виды для использования их в фитоэкстракции. Несколько десятков видов способны аккумулировать кобальт, медь, марганец или цинк. После того, как было обнаружено, что сухие листья растущего на серпентинитах в Тоскане (центральная Италия) эндемичного представителя капустных *Alyssum bertolonii* содержат более 1% никеля [55], было описано более 150 видов растений, способных накапливать этот элемент. Около трети из них обитают на острове Новая Каледония; там же растет дерево

(*Sebertia acuminata*), млечный сок которого содержит свыше 11% никеля [49]. Это дерево, выращиваемое на плантациях в тропиках, может оказаться чрезвычайно полезным для рекультивации почв, загрязненных никелем. Кроме того, сжигание собранного «урожая» биомассы *Sebertia* или длительный сбор его млечного сока могут оказаться ценными методами «добычи» никеля в тех районах, где присутствие металла в рудах слишком мало, чтобы имело смысл извлекать его традиционными способами. Однако цена на никель в мире достаточно низка, поэтому вероятно, что описанный вариант использования *S.acuminata* в настоящее время едва ли представляет интерес. На деле, использование растений для извлечения из них металлов представляется выгодным лишь по отношению к благородным металлам, но именно такие растения, к сожалению, до сих пор не обнаружены. Известно также очень малое число растений, способных накапливать хром (и все они найдены только на юге центральной Африки), и еще меньше – свинец [49].

Свинец – один из наиболее широко распространенных элементов, загрязняющих почву, однако возможностей для его извлечения из почвы и переноса в надземные части растений достаточно мало, так как он часто находится в почве в виде прочных соединений и/или осаждается в ризосфере в виде нерастворимых сульфатов. Среди немногих видов, аккумулирующих свинец из отвалов горных пород, – *Armeria maritima*, *Alyssum wulfenianum* и *Thlaspi rotundifolium*, из которых два последних относятся к семейству *Brassicaceae*. Хотя растения, аккумулирующие металлы, относятся к разным таксономическим группам, большая часть успешных исследований по проблемам использования растений в восстановительных целях была выполнена именно на крестоцветных. Например, на селенсодержащих почвах селен аккумулировали несколько видов бобовых из рода *Astragalus* и несколько сложноцветных (например, *Oenopsis condensate*), тем не менее многие крестоцветные (в частности, *Stanleya pinnata*), как оказалось, способны накапливать тысячи микрограмм элемента на грамм собственного веса. Однако исследователи сосредоточивали свое внимание прежде всего на разных видах капусты, которые в природе могут накапливать большое количество серы [54]. Действительно, селен и сера сходны по химическим свойствам, и механизмы их поглощения корнями аккумулирующих серу растений не различаются [56]. Опыты в теплицах показали, что среди растений, аккумулирующих селен, самые высокие показатели его содержания имеют съедобные соцветия капусты брокколи; предполагается, что селен замещает серу в белковых соединениях с образованием селен-метионина и селен-цистеина [54]. У капусты не проявлялись признаки

отравления селеном; была отмечена убыль селена, возможно, в результате деятельности микроорганизмов почвы или за счет образования растениями его летучих соединений. Полагая, что скорость поглощения селена растениями капусты и скорость образования его летучих соединений, определенные в ходе тепличных экспериментов, достаточно близки к соответствующим величинам их в природных условиях, Г. Бануэлос и Г. Шраль [54] подсчитали, что 5 урожаев капусты могут извлекать из каждого гектара почвы около 3 кг селена. При сравнении со стоимостью других рекультивационных мероприятий, проводимых на загрязненных селеном почвах (например, улучшенная система орошения или обработка дренажных вод), вероятно, следует рассмотреть стоимость выращивания дикой горчицы.

В ходе экспериментов в теплицах были определены показатели аккумуляции селена для горчицы разных видов *Brassica juncea* и одного вида *B. carinata* [50]. Все изученные растения аккумулировали более 400 мг селена в расчете на каждый килограмм сухого вещества, но разные виды различались и по общему содержанию селена, и по влиянию его на продукцию сухого вещества, площадь листьев, содержание белка и количество свободных селеноаминокислот. Такая генетическая изменчивость между близкими видами рода *Brassica* по показателям способности к накоплению элементов была отмечена также для свинца и других металлов. Например, П. Кумар с сотрудниками [57] обнаружили, что при сравнении с другими видами растений 12 видов *Brassica* и, в частности, *B. juncea* и *B. nigra*, имели более высокие значения коэффициента корневой фитоэкстракции (отношение двух величин: граммы элемента на 1 грамм сухого веса ткани к граммам элемента на 1 грамм сухого веса субстрата) и повышенную способность к концентрации свинца в побегах. Так, ранжируя 106 разных сортов *Brassica juncea* по их способности накапливать свинец в корнях и затем транспортировать его в стебли, исследователи обнаружили значительную изменчивость (от 0,4 до 34,5 мг свинца на 1 грамм сухого веса побега). В то же время, почти 90% свинца у всех сортов содержалось в стеблях растений.

Эти результаты были получены в оранжерейных экспериментах при добавлении растворов с металлами в субстрат, поэтому можно предполагать, что в полевых условиях коэффициенты фитоэкстракции растений, особенно для свинца, должны быть ниже. Тем не менее, *B. juncea* все равно имеет большие перспективы для использования в процессах очистки среды. Продуктивность этого вида достигает 18 тонн на гектар, и его легко адаптировать для выращивания в разных климатических условиях, применяя традиционные агротехнические приемы. К тому же, люди выращивают капусту с древних вре-

мен, и большое количество сортов этой культуры широко распространено по всем континентам. Поскольку генетическая изменчивость как-то влияет на аккумуляцию элементов, возможно, что с помощью селекции можно получить сорта капусты, обладающие еще более высокой способностью к фитоэкстракции.

Для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, можно также использовать различные хелатные агенты природного происхождения, подобно тому, как бактериальные продукты применяются в биотехнологии. Например, получаемые (как побочный продукт сельского хозяйства и пищевой промышленности) при силосовании трав стоки недавно было предложено использовать для связывания металлов [58]. Жидкости, образующиеся в процессе силосования разных трав, могут иметь очень разный состав; однако обычно они содержат много органических веществ, способных выщелачивать металлы. Поэтому, хотя неконтролируемый сброс сточных вод при силосовании может быть вреден для окружающей среды (например, подавляя активность почвенных микроорганизмов), эти стоки могут оказаться весьма полезными для освобождения почвы от загрязняющих ее металлов (кадмия, меди, никеля) как альтернатива лимонной кислоте.

Влияние отвалов заброшенных шахт и производств на здоровье населения и возможности их рекультивации

Во многих странах сегодня очень важной и сложной проблемой является проведение восстановительных работ в тех районах, которые пострадали от влияния ныне заброшенных отвалов производств, связанных с добычей и переработкой руд цветных металлов, для создания на их месте экосистем, близких к природным, причем в основе этих работ должна быть забота о здоровье людей. Специалисты давно признают, что употребление загрязненных металлами кормов и/или воды вредно для скота [59, 60], однако в течение десятилетий отвалы размещали без всякого контроля. Отвалы часто оказывались неустойчивыми: их раздувал ветер, размывала вода; потоки загрязненной воды наносили существенный вред сельскохозяйственным и лесным экосистемам, расположенным поблизости от заброшенных предприятий и их отвалов. Более того, отходы предприятий иногда сознательно использовали как обычный материал для выравнивания рельефа, в частности для строительства. Например, в местечке Гудзон Каунти (Нью Джерси) с начала XX века до начала 1970-х годов более двух миллионов тонн шлаков, содержащих соединения хрома,

были использованы в качестве заполняющего материала при строительстве городских кварталов и промышленных зданий к западу от Нью-Йорка [10]. В этом случае появление на поверхности почвы ярко-желтых корочек растворимых хроматов, содержащих разное количество растворимых и нерастворимых соединений шестивалентного хрома, вместе с нарастанием объема информации о токсичности хрома, заставило специалистов обратить внимание на то, какой вред все это может наносить здоровью людей, и, следовательно, на необходимость заниматься оздоровлением этих территорий. Причина для озабоченности была достаточно серьезная, так как шестивалентный хром относится к веществам класса А – при попадании через органы дыхания он является канцерогеном.

Отравления хромом и мышьяком были зарегистрированы у населения Японии, наряду с отравлениями ртутью (болезнь Минамата) и кадмием (болезнь «итаи-итаи») (см. предыдущие главы). Отравление хромом происходило вследствие вдыхания пыли, содержащей ионы хрома высокой степени окисления (IV и VI); у рабочих фабрики Кирияма на острове Оккайдо наблюдался рост злокачественных образований в органах дыхания и появление отверстий в носовой перегородке [61]. Кроме этого, большие объемы неочищенных шламов и отходов, содержащих хром (VI), были размещены вокруг Токио и широко использовались в строительстве. Поэтому неудивительно, что в питьевой воде из подземных источников вблизи отвалов вокруг Токио в течение 1975 года содержание хрома превышало официальные значения ПДК более чем в 2000 раз [61]. Случаи отравления мышьяком отмечались в Японии у детей младшего возраста, в питании которых использовалось сухое молоко, стабилизированное с помощью фосфата натрия, загрязненного примесью мышьяка. При выплавке меди отходы также содержат мышьяк, долговременное воздействие которого может вызывать болезни сосудов, гипо- и гиперпигментацию кожи, несколько видов рака.

Мышьяк и хром, вместе со свинцом, ртутью и кадмием содержатся во многих из 1 300 точек размещения отвалов, представляют серьезную угрозу здоровью людей и включены (или их предполагается включить) в список национальных приоритетов Агентства по охране окружающей среды США (NPL). Из-за токсичности этих элементов, их вредного воздействия на здоровье людей, а также присутствия их в многочисленных отвалах они входят в число первых шести приоритетных веществ списка NPL [14]. Однако в последние два десятилетия были проведены многие эпидемиологические исследования для оценки состояния здоровья людей, населяющих территории вокруг неконтролируемых вредных отвалов, и лишь некоторые исследова-

тели обнаружили статистически достоверное увеличение числа зарегистрированных случаев ущерба для здоровья людей [62–70]. Часто делаются весьма спекулятивные выводы о том влиянии, которое будто бы оказывают на здоровье отвалы; заключения о «негативности» или «позитивности» влияния часто основаны на неадекватности используемых данных, во многих случаях неправильно делят на группы обследуемых людей, плохо отбирают контрольные и «опытные» участки [14]. Поэтому, проведя всестороннее рассмотрение опубликованных материалов по проблеме угрозы, которые представляют для здоровья всего общества содержащие вредные вещества отвалы, Национальный исследовательский Совет США пришел к заключению, что влияние таких отвалов на окружающую среду по-прежнему изучено недостаточно [67]. В то же время, Совет рекомендовал выделить дополнительные ресурсы и провести ряд новых исследований по этим проблемам.

Таким образом, сведения об опасности, которая грозит здоровью людей со стороны любых загрязненных металлами участков, остаются достаточно противоречивыми. Тем не менее, представления в обществе по поводу возможной угрозы таксичных элементов для здоровья человека и состояния экосистем повлияло на разработку и принятие соответствующих законов, а также правил, требующих определения и обезвреживания мест свалки отходов. Многие такие законы сегодня требуют или подразумевают, что загрязненные металлами участки должны быть восстановлены до того состояния, которое они имели до начала развития на них горных или обрабатывающих производств. То есть восстановленные территории должны не только вернуть свой прежний внешний вид, совместимый с ближайшими окрестными территориями, но, по возможности, подлежат восстановлению также все особенности их первоначальной топографии, гидрологии, почв и растительного покрова. Однако добыча полезных ископаемых в некоторых местах совершенно изменила рельеф территории, и здесь рекультивация земель должна осуществляться в некотором компромиссном варианте, обеспечивая лишь возврат их к стабильному состоянию, пригодному для хозяйственного использования.

В зависимости от размера опасных территорий и необходимого уровня их очистки стоимость всех необходимых для этого мероприятий может различаться очень сильно. Например, расчеты показывают, что в США суммарные затраты на проведение всех восстановительных работ по загрязненным территориям с 1990 по 2020 гг. с использованием современных технологий составили бы примерно 750 миллиардов долларов [71]. Эта цифра несколько отличается от других, которые приводят Агентство по охране окружающей среды США

или Бюджетный Департамент Конгресса США [14], однако очевидно, что если сегодняшняя политика по установлению, приоритетности рекультивации опасных отвалов в развитых странах не изменится, то впоследствии для их обеззараживания и оздоровления территорий потребуются гигантские расходы и специально подготовленный персонал.

Рекультивация металлосодержащих отвалов *in situ*

Цель мероприятий по рекультивации земель сводится к тому, чтобы воссоздать устойчивые экосистемы, которые впоследствии не требовали бы особых забот, подобно тем сообществам, которые существовали здесь до начала действия горнодобывающих или плавильных предприятий. Однако, несмотря на совершенствование технологий обработки минералов, повторное использование отвалов редко бывает экономичным, а их перемещение на другие, более безопасные места часто и вовсе не может быть эффективным. Кроме неизбежных затрат и риска еще большего распространения загрязнения в процессе транспортировки отходов, на нарушенных территориях обычно сохраняются проблемы эрозии почв и выщелачивания металлов. Поэтому были разработаны различные подходы, позволяющие рекультивировать содержащие металлы отвалы на месте, с учетом их типов и уровня загрязнения, способов предстоящего использования земель, а также доступных технических и финансовых средств.

Первым шагом восстановительного процесса обычно является точная и подробная характеристика местонахождения отвалов. Затем, для идентификации наиболее загрязненных участков и выбора наиболее подходящих технологий необходимо проведение комплексных геологических, гидрогеологических и экологических исследований, учета сведений о влиянии на здоровье людей, особенностей распределения загрязнения по территории и формы, в которой находятся металлы.

В отличие от органических поллютантов, металлы не разлагаются со временем, хотя их химическая форма может изменяться. Следовательно, для отвалов с высоким содержанием таких элементов как свинец, кадмий, мышьяк, ртуть и хром следует рассмотреть возможности предварительного извлечения и производства (например, с помощью переплавки или фитоэкстракции) металлов, годных для продажи. После того, как будущая угроза здоровью людей и наиболее тяжелое отрицательное влияние на окружающую среду будут сни-

жены, можно приступать непосредственно к работам по восстановлению экосистемы. Следующие шаги обычно связаны с перестройкой поверхности участков, с соблюдением условий дренированности, устойчивости, предотвращения эрозии, а также с учетом топографии местности и планируемых направлений использования земли. Дренажная система – очень важный элемент рекультивации, так как от нее зависят долговременная устойчивость экосистемы, удержание стоков и обрабатываемых растворов до такого состояния воды, которое, как минимум, соответствует контрольным требованиям. Как правило, сточные воды с рекультивируемых участков должны быть отделены от тех, которые протекают по сравнительно ненарушенным поверхностям.

Были предложены методы физического закрепления загрязненных металлами пород с помощью перекрытия их слоями из дробленой породы, соломы или химических веществ, которые образуют поверхность, непроницаемую для воздуха и воды [72]. Однако такие покровы часто не могут обеспечить постоянной надежности и безопасности. Кроме того, их необходимо регулярно проверять и поправлять, они ограничивают возможности использования территории и никогда не выглядят столь же привлекательно, как растительный покров [19]. Таким образом, создание растительного покрова несомненно представляет собой наиболее полезный и широко распространенный метод физического закрепления отвалов, к тому же снижающий вредное влияние металлов-поллютантов. Поэтому последний раздел этой главы будет посвящен тому, как добиться восстановления растительности на содержащих металлы отвалах.

Реконструкция верхнего слоя почвы

Поверхностные слои отвалов обычно содержат много металлов и сульфатов при низком уровне рН, малом количестве органики и азотных соединений. Часто они плохо удерживают воду, и структура субстрата также не слишком подходит для развития на них растительного покрова. Кроме того, отвалы угольных шахт имеют темную окраску, поэтому в солнечные дни температура на их поверхности превышает 70°C, а суточные перепады очень велики. При этом большая часть воды атмосферных осадков может быть потеряна, в том числе вследствие испарения или в виде сбегающих по склонам потоков. Таким образом, процесс почвообразования на поверхности большинства отвалов обычно не идет, и они остаются «биологически неактивными» [73]. Из-за неблагоприятных физико-химических условий на

заброшенных отвалах лишь изредка поселяются немногочисленные виды растений, отличающихся устойчивостью по отношению к загрязнению металлами и/или низким показателям рН. На отвалах рудных месторождений чаще всего встречаются виды или экотипы растений из родов *Agrostis*, *Festuca*, *Silene*, *Armeria*, *Deschampsia* [19, 23, 49, 51]. Однако естественным путем обычно заселяются лишь участки, имеющие достаточно тонкую структуру поверхностного слоя, где лучше удерживается вода и условия оказываются более благоприятными для прорастания и развития ростков.

Выполнено большое количество исследований, посвященных проблемам естественного зарастания заброшенных отвалов угольных шахт; в целом было обнаружено, что пионерные виды обычно имеют местное происхождение и, кроме толерантности к особым условиям этих местообитаний, отличаются высокой семенной продукцией и эффективными механизмами рассеивания семян [74–76]. Заселение территории происходит неравномерно, причем иногда обнаруживается зависимость от расстояния до ненарушенных участков [77]. Тем не менее, развитие растительности в конце концов достигает такой стадии, когда все пригодные участки заняты и сформированы разрозненные островки растительности. Постепенно эдафические условия на каждом таком островке изменяются, создавая возможность для прорастания и других семян; в результате островки постепенно увеличиваются в размерах, иногда сливаясь с другими [77, 78]. Как правило, состав растительного сообщества мало связан с возрастом местонахождения и давностью остановки производства в данном месте. Многие полевые материалы показывают, что неблагоприятные условия обитания (например, кислотность субстрата) могут препятствовать развитию растительности в течение нескольких десятилетий [79, 80]. Поэтому для оценки возможности развития растений необходимо иметь точные сведения об уровнях рН и других физико-химических характеристиках материалов верхнего слоя. Возможные показатели фитотоксичности субстрата тоже можно оценить на основании определения ряда биологических признаков, например, такие как вес, линейные размеры и площадь листьев, а также некоторых биохимических характеристик [81, 82].

Методы классификации местонахождений по исходным горным почвам и отвалам были разработаны для бывших горнодобывающих районов, например, в Лузатии (на северо-востоке Германии), где рекультивацию проводили для того, чтобы обеспечить условия для развития лесов и сельского хозяйства. С помощью методов классификации, основанных на признаках строения почв, показателях содержания сульфидов железа, питательных веществ, рН и других, к

1993 г. в Лузатии было восстановлено около 39 000 га земли, и появилась возможность использования методов выборочного восстановления, сброса в отвалы (без засыпки грунтом) слоев породы, пригодных для сельскохозяйственной обработки и мелиорации почв [83]. Важной частью этих методов являются меры для повышения уровня рН, в частности, за счет добавления извести и содержащей известь бурого угольной золы, а также некоторого количества минеральных удобрений [84]. Однако из-за низкой активности микроорганизмов, медленного разложения органических веществ и малой скорости круговорота питательных веществ прямой посев семян культурных разновидностей трав и бобовых на загрязненных металлами отвалах почти всегда оказывается неудачным, даже при использовании удобрений. Поэтому на отвалах, уже заселенных дикорастущими растениями, иногда оказывается необходимым повторное применение удобрений и других добавок для улучшения качества почвы [19, 20].

Получено большое количество экспериментальных материалов, которые показывают, что применение почвы, илов, домашнего мусора, компоста и прочих материалов с высоким содержанием органических веществ является совершенно необходимым для улучшения загрязненных металлами земель. Общеизвестно и то, что для рекультивации отвалов использование достаточного количества органических веществ оказывается намного более эффективным, чем применение неорганических удобрений [22]. Органические вещества здесь не только способствуют развитию почвы, но и, вместе со специальными почвенными добавками для иммобилизации металлов (например, берингитом) участвуют в образовании хелатных соединений, адсорбируя металлы, загрязняющие субстрат [85, 86]. Для примера в таблице 12.3 приведены некоторые данные о снижении фитотоксичности, полученные на основе морфологических и биохимических показателей ростков *Phaseolus vulgaris*, которые в течение 14 дней выращивались на контрольных участках и на отвалах в окрестностях заброшенного предприятия по выплавке цинка. Субстрат отвала первоначально содержал (в расчете на грамм породы) 11 100 мкг цинка, 900 мкг свинца, 503 мкг меди и 340 мкг кадмия. После внесения компостированных бытовых отходов (в 5% весовом соотношении) или добавления модифицированного алюмосиликата система биотестов показала существенное снижение фитотоксичности, особенно на тех участках, которые были обработаны активно связывающим металлы алюмосиликатом [82].

Заращение восстановленных участков

Правила рекультивации мест бывшей добычи и переработки руд обычно требуют, чтобы восстанавливаемая экосистема была возвращена к тому ее состоянию, которое предшествовало началу деятельности предприятия. С экологической (и экономической) точки зрения целью программы должно быть восстановление естественной самоподдерживающейся экосистемы с хорошо развитой почвой и постоянным растительным покровом, обеспечивающей существование диких животных, а иногда и домашнего скота. Поэтому наиболее подходящие схемы искусственного возобновления растительности и формирования устойчивой развитой экосистемы – это моделирование естественных путей развития и смен растительных сообществ. При этом нужно построить программу и действия таким образом, чтобы избежать необходимости длительного управления новой системой. Однако, если обстоятельства требуют, чтобы восстановленная система смогла быстро приносить прибыль (например, использоваться для сенокосения или выпаса скота), часто приходится начинать с внесения извести и удобрений, организации поливов, что предупреждает эрозию почв, потерю полезных видов растений и расселение нежелательных видов. Напротив, когда основной целью рекультивации является восстановление некогда существовавших здесь лесных сообществ, посев трав для быстрого создания растительного покрова, по-видимому, окажется неуместным. И действительно, полевые исследования показывают, что восстановление лесов тормозится присутствием хорошо развитых травяных сообществ [80].

В природе начало растительной сукцессии характеризуется появлением пионерных растений, которым необходим лишь некоторый минимум условий для жизни (включая воду и элементы питания). Эти растения уменьшают эрозию, накапливают гумус, способствуют развитию почвы, таким образом подготавливая субстрат и микроклимат для обитания почвенных беспозвоночных и последующих растительных сообществ. Искусственная рекультивация начинается с подготовки верхнего слоя: улучшения его структуры, изменения рН и доступности соединений металлов, внесения необходимых удобрений и органических веществ. После этого проводят первичный посев (имитирующий начало сукцессии), причем желательно использовать смеси семян нескольких видов трав, подбор которых проводят с учетом их экологических и фитосоциологических требований. Как правило, наиболее предпочтительны для начала рудеральные виды, хорошо приспособленные к местным условиям и способные расти на довольно бедных и кислых почвах. Можно провести ряд вспомога-

Таблица 12.3.

Изменение некоторых морфологических параметров и (изо)ферментативной активности листьев у двухнедельных ростков фасоли на загрязненных металлами отвалах после обработки субстрата компостом из бытовых отходов или модифицированным алюмосиликатом для связывания металлов [82]

Субстрат	Длина побега, мм	Площадь листа, см ²	Вес корня, г	Пероксидаза	Малик-энзим	Изоцитратдегидрогеназа
Контроль	167	48,7	1,52	1529	482	482
Необработанный субстрат	34	3,3	0,11	40589	2130	1929
Субстрат + добавка 5% (по весу) компоста бытовых отходов	71	33,0	0,61	8823	1205	1286
Субстрат + добавка 5% (по весу) модифицированного алюмосиликата	144	49,9	1,01	1912	635	683

тельных мероприятий для улучшения почв и обогащения их питательными веществами, что поможет также и прорастанию случайно занесенных семян и плодов.

Некоторые полезные сведения по проблемам рекультивации шахтных отвалов можно извлечь из опыта работ компании Inco Ltd, проводимых в течение 30 лет в районе Садбери (провинция Онтарио, Канада) [23]. Например, рудничные отвалы были размещены в непосредственной близости от бывшего городка Коппер Клиф (сегодня это 8 квартал города Садбери), и первое время окружающие холмы и лес ограничивали влияние разносимой ветром пыли. Однако в конце 1930х годов, по мере увеличения высоты отвалов, эта пыль, содержащая вещества из выбросов аффинажного производства, стала создавать проблемы для жителей городка. Было предпринято несколько попыток снизить уровень загрязнения с помощью битумных или химических спреев, известковой крошки, строительства снежных изгородей, но все они оказались неэффективными или неэкономичными. Тогда в середине 40х годов начали засеивать отвалы травой, а после 1953 г. были проведены многие полевые и тепличные эксперименты (некоторые продолжают до сих пор) для усовершенствования методик и развития устойчивого растительного покрова. Некоторые предложения, высказанные в ходе этого достаточно длительного эксперимента, могут представлять интерес для широкого применения. Они включают следующие рекомендации:

1) проводить известкование по меньшей мере за шесть недель до посева семян для повышения уровня pH;

2) первыми нужно засеять те участки, которые расположены ближе всего к их наветренному краю, чтобы по возможности снизить повреждение растений за счет возможного сдвига слоев породы под напором ветра, а уже после этого проводить посев на других участках;

3) выращивать на одной и той же площади несколько разных видов растений, чтобы ослабить силу ветра на поверхности и создать некоторое затенение;

4) несколько раз провести подкормку азотными удобрениями небольшими, но достаточными для максимального усвоения партиями, а затем в следующие сезоны вносить известь и удобрения уже с учетом почвенных тестов и визуальных оценок состояния растений;

5) наносить на поверхность склонов южной и юго-западной экспозиции (в Южном полушарии – северной и северо-западной) слой глины (15 см), чтобы снизить потери влаги, сохранив ее в достаточном количестве для роста растений;

6) применять мульчирование, особенно на склонах, для притенения и снижения испарения почвенной влаги во время критических для укрепления ростков периодов.

На протяжении периода реабилитации определенное влияние на участки отвалов могут оказывать также и окрестные сообщества растений и животных. В умеренных районах Северного полушария конечным результатом восстановительного процесса обычно является формирование лиственного леса. Поэтому необходимой предпосылкой для осуществления всего сценария должно быть понимание закономерностей природных восстановительных процессов, тех изменений, которые будут происходить в составе сообществ впоследствии, и какие факторы контролируют применение и сохранение лесов. Например, должно поощряться естественное распространение местных видов деревьев путем использования менее конкурентоспособных видов трав и /или меньшего количества семян и удобрений. При этом, если обеспечен занос достаточного количества семян деревьев из ближайших окрестностей, в Северном полушарии обычно наблюдается процесс постепенного освоения поверхности отвалов сеянцами ивы, березы, осины, ольхи, лиственницы и дуба [23, 83, 84]. Часто для компенсации недостатка азота в субстрате оказывается необходимым присутствие азотфиксирующих симбионтов, формирующих активные клубеньки [22, 87]. Поэтому очень важную роль в работах по рекультивации может сыграть *Robinia pseudoacacia*, которая как представитель бобовых может усваивать атмосферный азот. Поскольку большинство растений, осваивающих местообитания на старых от-

валах, относятся к микотрофным семействам, развитие в субстрате сети микориз тоже очень важно для закрепления на нем растительности. Большую роль играют микроорганизмы почвы, которые обеспечивают формирование устойчивой почвенной системы и вырабатывают вещества, регулирующие рост растений. Улучшение свойств почвы во многом зависит от дождевых червей, и ряд полевых экспериментов показал, что полноценное восстановление почвы можно заметно ускорить, если поместить в нее дождевых червей, собранных в сходных биотопах поблизости [88–91]. Сбор и переселение большого числа дождевых червей может потребовать довольно много времени и существенных затрат, но можно воспользоваться специальной методикой (Earthworm Inoculation Unit technique) [92]. В этом случае червей определенных видов культивируют в течение трех месяцев в особых ячейках, заполненных землей и кормом, а затем помещают в землю рекультивируемых отвалов. При таком способе заселение участков дождевыми червями оказывается успешным даже там, где свойства субстрата не слишком для них благоприятны.

Развитие растительного покрова зависит не только от биологической активности среды внутри почвы, но и от свойств ее поверхности. Растительноядные насекомые, мыши, полевки, кролики и другие животные начинают свои набеги вскоре после того, как начинается развитие трав и других растений. Например, подробное изучение экологического влияния кроликов на вновь посеянные луга показало, что их роющая деятельность и оставляемый ими помет способствуют формированию определенных микросообществ растений, в которых обычные виды умеренного климата чувствуют себя лучше [93]. Возникающая при рытье пространственная неоднородность поверхности создает некоторое разнообразие экологических ниш, благоприятных для разных растений. Помет кроликов улучшает качество почвы, но так медленно, что это едва ли сказывается на рудеральных растениях; больше всех от этого выигрывают те растения, которые кролики не едят. Однако в целом кролики и другие травоядные могут очень сильно вредить и даже уничтожать незащищенные посевы и посадки трав и деревьев. Поэтому необходимо защитить такие посадки от кроликов, косуль и прочих травоядных, в первую очередь там, где идет восстановление леса или культивируются растения, особенно привлекающие грызунов. Для лесных сообществ особенно желательно высаживать разнообразные местные формы, как это и сделано в Лузатии и других старых районах горнодобычи. Очень полезно использовать семена, вызревшие на деревьях, которые случайно были занесены на такие участки и прижились здесь; рекомендуется собирать такие семена, высевать их в теплицах, а сеянцы потом переносить

на восстанавливаемые участки. Иногда удается использовать и прямые посевы таких семян в грунт. В работах по рекультивации успешно использовались разные виды лиственниц, лип, берез, сосен, дубов и тополей; показано, что для практического восстановления лесного сообщества обычно нужно около 50 лет [94].

Заключение

Рост осознания опасности отвалов привел к тому, что во многих странах были введены довольно строгие законы, предписывающие обозначать их расположение, обследовать и принимать меры по их рекультивации. При использовании традиционных технологий обработки отвалов, основанных на физических и химических методах, рекультивация тысяч загрязненных участков по всему миру требует гигантских финансовых и других средств, однако это позволит решить лишь часть поставленных задач.

Растения, животные и микроорганизмы играют очень важную роль, не только как весьма чувствительные организмы, способные аккумулировать загрязняющие элементы (то есть служить объектом биомониторинга), но и в процессах восстановления окружающей среды. Хотя возможности технологий, основанных на биологических методах восстановления, до сих пор во многом еще неизвестны, опубликованные материалы показывают, что применение саморегулирующихся биологических систем (отдельно или в комплексе с традиционными подходами) должно быть и будет самым надежным способом приведения к желаемому виду территорий, загрязненных металлами. Самый большой недостаток применения биологических систем по сравнению с технологиями на базе физико-химических методов – это то, что для достижения результатов они требуют более длительных отрезков времени. Однако заброшенные отвалы недействующих горных и плавильных предприятий могут быть источником кислых сточных вод и металлов в течение сотен лет. Поэтому представляются очень привлекательными методы устойчивого восстановления окружающей среды, которые требуют всего несколько лет для инициации процесса восстановления, который далее поддерживается самостоятельно и при котором постоянно в течение десятилетий снижается уровень загрязнения среды.

Большая часть этой книги была посвящена анализу способности растений служить инструментом биомониторинга элементов-загрязнителей и тем исследованиям, которые были направлены на оптимизацию процедур биомониторинга. В заключительном разделе мы кос-

нулись другой очень важной области исследований. Создание и постоянное совершенствование биологических методов восстановления окружающей среды представляется нам следующим логичным шагом развития прикладных исследований в области биологии.

Литература

1. Smith LA, Means JL, Chen A et al. Remedial Options for Metal-Contaminated Sites. Boca Raton: Lewis Publ., 1995.
2. US EPA. Handbook on in Situ Treatment of Waste-Contaminated Soils. Cincinnati: Risk Reduction Engineering Lab., EPA/540/2-90/002, 1990.
3. US EPA. Handbook-Stabilization Technologies for RCRA Corrective Action. Washington DC: Office Research and Development, EPA/625/6-91/026, 1991.
4. US EPA. Technical Resource Document: Solidification-Stabilization and its Application to Waste Materials. Cincinnati: Risk Reduction Engineering Lab, EPA/530/R-93/012, 1993.
5. Conner JR. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
6. Buelt JL, Thompson LE. The in Situ Vitrification Integrated Program: Focusing an Innovative Solution on Environmental Restoration Needs. Richland: Pacific Northwest Lab., PNL-SA-20853, 1992.
7. Probststein RF, Hicks RE. Removal of contaminants from soils by electrical fields. Science 1993; 260:498-503.
8. Nilmani MT, Lehner T, Rankin WJ, eds. Pyrometallurgy for Complex Materials and Wastes. Melbourne: Australian Asian Pacific Course and Conf., 1994.
9. Acar YB, Alshawabkeh AN. Principles of electrokinetic remediation. Environ Sci Technol 1993; 27:2638-2647.
10. James BR. The challenge of remediating chromium-contaminated soil. Environ Sci Technol 1996; 30:248-251.
11. Norris RD, Hinchee RE, Brown R. Handbook of Bioremediation. Boca Raton: Lewis Publ., 1993.
12. Pugh LB, Christian BJ, Carey CE. Bioremediation of contaminated soils and groundwater at a former solvent storage site. In: Hickey RF, Smith G, eds. Biotechnology in Industrial Waste Treatment and Bioremediation. Boca Raton: Lewis Publ., 1996:195-211.
13. Bonaventura C, Johnson FM. Healthy environments for healthy people. Bioremediation today and tomorrow. Environ Health Persp 1997; 105:5-20.
14. Johnson BL. Nature, extent and impact of Superfund hazardous waste sites. Chemosphere 1995; 31:2415-2428.
15. Voleski B, ed. Biosorption of Heavy Metals. Boca Raton: CRC Press, 1990.
16. Higgins RJ. Environmental management of new mining operations. In: Salomons W, Förstner U, eds. Environmental Management of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988:372-391.
17. Phibrook JN. Environmental audits: determining the need at mining facilities. Min Eng 1991; 43:207-209.

18. Sengupta M. Environmental Impact of Mining. Monitoring, Restoration and Control. Boca Raton: Lewis Publ., 1993.
19. Johnson MS, McNeilly T, Putwain PD. Revegetation of metalliferous mine spoil contaminated by lead and zinc. Environ Pollut 1977; 12:261-277.
20. Smith RAH, Bradshaw AD. Stabilization of toxic mine wastes by the use of tolerant plant populations. Trans Inst Min Metall 1972; 81:230-238.
21. Moore JN, Luoma SN. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. Environ Sci Technol 1990; 24:1279-1284.
22. Yang ZY, Yuan JG, Xin GR et al. Germination, growth and nodulation of *Sesbania rostrata* grown in Pb/Zn mine tailings. Environ Manage 1997; 21:617-622.
23. Peters TH. Mine tailings reclamation. Inco Limited's experience with reclaiming of sulphide tailings in the Sudbury area, Ontario, Canada. In: Salomons W, Förstner U, eds. Environmental Management of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988:152-165.
24. Ferguson KD, Erickson PM. Pre-mining prediction of acid mine drainage. In: Salomons W, Förstner U, eds. Environmental Management of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988:24-43.
25. Harries IR, Ritchie AIM. Rehabilitation measures at the Rum Jungle mine site. In: Salomons W, Förstner U, eds. Environmental Management of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988:131-151.
26. Davis GB, Doherty G, Ritchie AIM. A model of oxidation in pyritic mine wastes. II. Comparison of numerical and approximate solutions. Appl Math Model 1986; 10:323-330.
27. Caruccio FT. Estimating the acid potential of coal mine refuse. In: Chadwick MJ, Goodman GT, eds. The Ecology of Resource Degradation and Renewal. London: Blackwell Sci Publ., 1975:197-205.
28. Kim AG, Heisey BC, Kleinmann RLP et al. Acid mine drainage: control and abatement. US Bur Mines, IC 8905, 1982.
29. Jaynes DB, Pionke HB, Rogowski AS. Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. Simulation results of model. Water Resour Res 1984; 20:243-250.
30. Poulton BC, Monda DP, Woodward DF et al. Relations between benthic community structure and metal concentrations in aquatic macroinvertebrates: Clark Fork River, Montana. J Freshwat Ecol 1995; 10:277-293.
31. Gibb JOT, Allen JR, Hawkins SJ. The application of biomonitors for the assessment of mine-derived pollution on the west coast of the Isle of Man. Mar Pollut Bull 1996; 32:513-519.
32. Von Michaelis H. Integrated biological systems for effluent treatment from mine and mill tailings. In: Salomons W, Förstner U, eds. Environmental Management of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings. Berlin: Springer-Verlag, 1988:99-113.
33. Holm JD, Bishop MB, Tempo K. Passive mine drainage treatment. Promoting natural removal mechanisms for acidity and trace metals from mine drainage. Rep Col Dept Nat Res, Mined Land Reclamation Div, Denver, 1984.
34. Cooke WB. Fungi in and near streams carrying acid mine-drainage. Ohio J Sci 1976; 76:231-239.
35. Weaver RH. Ecological Study on the Effects of Strip Mining on the Microbiology of Streams. Lexington: Water Resour Inst, Univ Kentucky, 1968.

36. Wainwright M, Grayston SJ. Oxidation of heavy metal sulphides by *Aspergillus niger* and *Trichoderma harzianum*. Trans Brit Mycol Soc 1986; 86:269-272.
37. Singleton I, Wainwright M, Edyvean RGJ. Some factors influencing the adsorption of particulates by fungal mycelium. Biorecovery 1990; 1:271-289.
38. Skerrett RM, Lester JW. The microbiological control of mine waste pollution. Miner Environ 1979; 1:2-15.
39. Premuzic ET, Francis AJ, Lin M et al. Induced formation of chelating agents by *Pseudomonas aeruginosa* grown in the presence of uranium and thorium. Arch Environ Contam Toxicol 1985; 14:759-768.
40. De Voe IW, Holbein BE. A new generation of solid-state metal complexing materials, models and insights derived from biological systems. In: Thompson R, ed. Trace Metal Removal from Aqueous Solutions. London: Royal Society of Chemistry, 1986:164-185.
41. Saylor GS, Fox R, Blackburn JW, eds. Environmental Biotechnology for Waste Treatment. New York: Plenum Press, 1991.
42. De Serres FJ, Bloom AD, eds. Ecotoxicology and Human Health. A Biological Approach to Environmental Remediation. Boca Raton: CRC Press, 1996.
43. Weber WJ, Di Giano FA. Process Dynamics in Environmental Systems. New York: John Wiley & Sons, 1996.
44. Hammer DA, ed. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. Chelsea: Lewis Publ., 1990.
45. US EPA. Handbook for Constructed Wetlands Receiving Acid Mine Drainage. Cincinnati: Risk Reduction Engineering Lab; EPA/540/SR-93/523, 1993.
46. Wildeman TR, Lauden SL. Use of wetlands for treatment of environmental problems in mining: non-coal-mining applications. In: Hammer DA, ed. Constructed Wetlands for Waste-Water Treatment. Chelsea: Lewis Publ., 1990:221-231.
47. Satake K, Shibata K, Bando Y. Mercury sulphide (HgS) crystals in the cell walls of the aquatic bryophytes, *Jungermannia vulcanicola* Steph. and *Scapania undulata* (L.) Dum. Aquat Bot 1990; 36:325-341.
48. Ohlendorf JM, Oldfield JE, Saika MK et al. Embryonic mortality and abnormalities in aquatic birds. Apparent impact of selenium from irrigated drain water. Sci Total Environ 1986; 52:49-63.
49. Baker AJM, Brooks RR. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery 1989; 1:81-126.
50. Bacuelos GS, Ajwa MA, Wu L et al. Selenium-induced growth reduction in *Brassica* land races considered for phytoremediation. Ecotox Environ Safe 1997; 36:282-287.
51. Antonovics J, Bradshaw AD, Turner RG. Heavy metal tolerance in plants. Adv Ecol Res 1971; 7:1-85.
52. Shann JR. The role of plants and plant/microbial systems in the reduction of exposure. Environ Health Persp 1995; 103:13-15.
53. Bacuelos GS, Cardon G, Mackey B et al. Boron and selenium removal in boron laden soils by four sprinkler irrigated plants species. J Environ Qual 1993; 22:786-792.
54. Bacuelos GS, Schrale G, Mackey B et al. Boron and selenium removal in boron laden soil. Calif Agric 1989; 43:19-20.

55. Minguzzi C, Vergnano O. Il contenuto di nichel nelle ceneri di *Alyssum bertolonii* Desv. Mem Soc Tosc Sci Nat 1948; 55:49-74.
56. Ferrari G, Renosto F. Regulation of sulfate uptake by excised barley roots in the presence of selenate. Plant Physiol 1972; 49:114-116.
57. Kumar PBAN, Dushenkov V, Motto H et al. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. Environ Sci Technol 1995; 29:1232-1238.
58. Leidmann P, Fischer K, Bieniek D et al. Removal of heavy metals from polluted soil with grass silage juice. Chemosphere 1994; 28:383-390.
59. Prell H. Die Schädigung der tierwelt durch die ferwikungen von industrieabgasen. Arch Gewerbepathol Gewerbehyg 1936; 7:656-670.
60. Griffith JW. Influence of mines upon land and livestock in Cardiganshire. J Agric Sci Camb 1918; 9:365-395.
61. Förstner U, Wittman GTW. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
62. Baker EL, Hayes CG, Landrigan PJ et al. A nationwide survey of heavy metal absorption in children living near primary copper, lead and zinc smelters. Am J Epidemiol 1977; 106:261-273.
63. Neuberger JS, Hollowell JG. Lung cancer excess in abandoned lead-zinc mining and smelting area. Sci Total Environ 1982; 25:287-294.
64. Hartwell T, Handy R, Harris B et al. Heavy metal exposure in population living around zinc and copper smelters. Arch Environ Health 1983; 38:284-295.
65. Grisham J, ed. Health Aspects of the Disposal of Waste Chemicals. New York: Pergamon Press, 1986.
66. Neuberger JS, Mulhall M, Pomatto MC et al. Health problems in Galena, Kansas: a heavy metal mining Superfund site. Sci Total Environ 1990; 94:261-272.
67. US National Research Council (NRC). Environmental Epidemiology: Public Health and Hazardous Wastes. Washington DC: National Academy Press, 1991.
68. Andrews JS, Frumkin H, Johnson BL et al. eds. Hazardous Waste and Public Health. Princeton: Princeton Sci Publ., 1994.
69. Sosniak W, Kaye W, Gomez T. Data linkage to explore the risk of low birthweight associated with maternal proximity to hazardous waste sites from National Priorities List. Arch Environ Health 1994; 49:251-264.
70. Hwang Y-H, Bornschein RL, Grote J et al. Environmental arsenic exposure of children around a former copper smelter site. Environ Res 1997; 72:72-81.
71. Russel M, Colglazier EM, English MR. Hazardous Waste Remediation: the Task Ahead. Knoxville: Univ Tennessee, 1991.
72. Dean KC, Havens R, Valdez EG. USBM finds many routes to stabilizing mineral wastes. Min Eng 1971; 23:61-63.
73. Jochimsen ME. Reclamation of colliery mine spoil founded on natural succession. Water Air Soil Pollut 1996; 91:99-108.
74. Bramble WC, Ashley RA. Natural revegetation of spoil banks in central Pennsylvania. Ecology 1955; 36:417-423.
75. Hall IG. The ecology of disused pit heaps in England. J Ecol 1957; 45:691-720.
76. Gibson DJ, Johnson FL, Risser PG. Revegetation of unreclaimed coal strip mines in Oklahoma: II. Plant communities. Recl Rev Res 1985; 4:31-47.
77. Wagner WR, Martin WC, Aldon EF. Natural succession on strip-mined lands in northwest New Mexico. Recl Rev 1978; 1:67-73.

78. Game M, Carrel JE, Hotrabhavandra T. Patch dynamics of plant succession on abandoned surface coal mine: a case history approach. *J Ecol* 1982; 70:707-720.
79. Hulst RV. On the dynamics of vegetation: patterns of environmental and vegetational change. *Vegetatio* 1978; 38:65-75.
80. Skousen JG, Johnson CD, Garbutt K. Natural revegetation of 15 abandoned mine land sites in West Virginia. *J Environ Qual* 1994; 23:1224-1230.
81. Van Assche F, Clijsters H. A biological test system for the evaluation of the phytotoxicity of metal-contaminated soils. *Environ Pollut* 1990; 66:157-172.
82. Vangrosveld J, Clijsters H. A biological test system for the evaluation of metal phytotoxicity and immobilization by additives in metal-contaminated soils. In: Merian E, Haerdi W, eds. *Metal Compounds in Environment and Life. 4: Interrelation Between Chemistry and Biology*. Northwood: Sci Technol Lett., 1992:117-125.
83. Heinsdorf D. Development of forest stands in the Lusatian lignite mining district after mineral fertilization adapted to site and tree species. *Water Air Soil Pollut* 1996; 91:33-42.
84. Häge K. Recultivation in the Lusatian mining region. Targets and prospects. *Water Air Soil Pollut* 1996; 91:43-57.
85. Verkleij JAC, Schat H. Mechanisms of metal tolerance in higher plants. In: Shaw AJ, ed. *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. Boca Raton: CRC Press, 1989:179-194.
86. Vangrosveld J, Colpaert JV, Van Tichelen KK. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. *Environ Pollut* 1996; 94:131-140.
87. Wu L. Colonization and establishment of plants in contaminated environments. In: Shaw AJ, ed. *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. Boca Raton: CRC Press, 1989:233-240.
88. Scullion J, Mohammed ARA, Richardson H. The effect of storage and reinstatement procedures on earthworm populations in soil affected by opencast mining. *J Appl Ecol* 1988; 25:233-240.
89. Curry JP. The ecology of earthworms in reclaimed soils and their influence on soil fertility. In: Edwards CA, Neuhauser EF, eds. *Earthworms in Waste and Environmental Management*. The Hague: SPB Academic, 1988:251-261.
90. Rundgren S. Earthworms and soil remediation: liming of acidic forest soils in southern Sweden. *Pedobiologia* 1994; 38:519-529.
91. Judd KW, Mason CF. Earthworm populations of a restored landfill site. *Pedobiologia* 1995; 39:107-115.
92. Butt KR, Frederickson J, Morris RM. An earthworm cultivation and soil inoculation technique for land restoration. *Ecol Eng* 1995; 4:1-9.
93. Hambler DJ, Dixon JM, Hale WHG. Ten years in rehabilitation of spoil: appearance, plant colonists, and the dominant herbivore. *Environ Conserv* 1995; 22:322-334.
94. Katur J, Maubold-Rosar M. Amelioration and reforestation of sulfur mine soils in Lusatia (eastern Germany). *Water Air Soil Pollut* 1996; 91:17-32.

Примечание редактора. Список литературы дан в авторском оригинале.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМУЛЫ

Математическое ожидание

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i$$

Выборочная дисперсия

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Среднеквадратическое отклонение

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2}$$

Коэффициент вариации

$$C_v = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \cdot 100$$

Доверительный интервал
95% обеспеченности

$$\bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Доверительный интервал
99% обеспеченности

$$\bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Коэффициент корреляции

Мера зависимости между двумя величинами или рядами данных

Регрессионный анализ

Метод исследования регрессионной зависимости между величинами по статистическим данным

Множественный регрессионный анализ

Метод изучения статистических данных, относящихся к объектам, которые характеризуются несколькими качественными или количественными признаками

Факторный анализ

Аналитический процесс трансформации статистических данных в линейные комбинации независимых переменных

Кластерный анализ

Разделение многофакторных явлений на группы или подгруппы по принципу однородности явлений

СОКРАЩЕНИЯ И АББРЕВИАТУРЫ

ACC	Емкость анионной абсорбции
AAS	Атомно-абсорбционная спектроскопия
AC	Вклад атмосферы
ADPV	Адсорбционная дифференциально-импульсная вольтамперометрия
AES	Атомно-эмиссионная спектроскопия
AF	фактор аккумуляции
ATP	Аденозин'5–трифосфат
BCR	Бюро стандартных образцов
CEC	Емкость катионного обмена
CF	фактор концентрации
CM	каталитический метод
CVAAS	Атомно-абсорбционная спектрометрия с холодным паром
DPASV	Дифференциально-импульсная вольтамперометрия с анодной инверсией
DPCSV	Дифференциально-импульсная вольтамперометрия с катодной инверсией
EDTA	Этилендиаминтетрауксусная кислота
EDXRF	Энергодисперсионный рентгенофлюоресцентный анализ
EEC	Европейское экономическое сообщество
EF	фактор обогащения
ETAAS	Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия
FAAS	Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия
FLUO	Флуориметрия
GC/MS	Глобальная система мониторинга
GFAAS,	Атомно-абсорбционная спектрометрия с
ETAAS	электрометрической атомизацией образца
IAP	Индекс чистоты атмосферы
ICP-AES	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ICP-MS	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
IDMS	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением
IE	Ионоселективные электроды
IFS	Комплексное изучение лесов

INAA	Инструментальный нейтронно-активационный метод
LEAFS	Атомно-флуоресцентная спектроскопия с лазерным возбуждением
LIF	Лазерно-индуцированная флуоресценция
MMT	Метилцикломентазенил трикарбонильного марганца
MS	Масс-спектрометрия
MTBE	Метилтретбутилэфир
NMR	Ядерно-магнитный резонанс
NPL	Список национальных приоритетов Агентства по охране окружающей среды США
OES	Оптическая эмиссионная спектроскопия
PAN	Пероксацетилнитрат
PAHs	Полициклические ароматические углеводороды
PCBs	Полихлорированные бифенилы
PIXE	Индукцированное протонами рентгеновское излучение
PSA	Потенциометрический инверсионный анализ
QA	Гарантия качества
QC	Контроль качества
SD	Стандартное отклонение
RNAA	Радиохимический нейтронно-активационный метод
SEM	Сканирующая электронная микроскопия
SMT	Программа стандартов, измерений и проверок (бывшая BCR)
SNMS	Масс-спектрометрический метод нейтральных частиц
SRM	Стандартные образцы
TEM	Трансмиссионная электронная микроскопия
USEPA	Агентство по охране окружающей среды США
VOCs	Летучие органические соединения
XRFA	Рентгено-флуоресцентный метод
ZETAAS	Атомно-абсорбционная спектрометрия с электрохимической атомизацией и зеемановской коррекцией фона

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	5
Предисловие автора	9
Глава 1. Химические элементы и жизнь растений	13
Введение	13
Химические свойства и распространенность элементов	16
Дефицит, взаимодействие и токсичность следовых элементов	24
Развитие толерантности к металлам у растений	28
Растения как индикаторы рудных месторождений и загрязнения среды ...	34
Заключение	37
<i>Литература</i>	39
Глава 2. Геохимия почв и антропогенные изменения доступности элементов	43
Введение	43
Формирование и состав почв	46
Геохимия следовых элементов	50
Почвенные организмы	56
Доступность элементов для растений	61
Поглощение и перенос элементов растениями	65
Загрязнение почвы	68
Заключение	74
<i>Литература</i>	74
Глава 3. Следовые элементы в атмосфере	79
Введение	79
Состав атмосферы	81
Выбросы следовых элементов в атмосферу	86
Распространение поллютантов в атмосфере	94
Мокрое выпадение	98
Сухое выпадение	102
Пространственно-временные тренды в глобальных процессах атмосферного выпадения микроэлементов	104
Циркуляция ртути в атмосфере	109
Заключение	114
<i>Литература</i>	115
Глава 4. Растения как биомониторы загрязнения атмосферы ...	121
Введение	121
Определение биомониторов	123
Механизмы повреждения растений загрязнителями	124
Оценка повреждения растений	129
Дистанционное зондирование и повреждение растений	134
Опосредованные повреждения и предрасположенность деревьев к стрессу	135

Преимущества и недостатки биологического и инструментального мониторинга	139
Выбор системы мониторинга	141
Почему биомониторинг не играет важную роль в организации контроля окружающей среды?	147
Заключение – протокол биомониторинга следовых элементов	150
<i>Литература</i>	151
Глава 5. Выбор, сбор и подготовка растений для анализа следовых элементов	157
Введение	157
Планирование биомониторинга следовых элементов	159
Выбор биомониторов	162
Схемы отбора проб	168
Контроль качества пробоотбора	172
Очистка проб	176
Загрязнение образцов растений частицами почвы	178
Сушка, гомогенизация и хранение проб	180
Заклучение	182
<i>Литература</i>	183
Глава 6. Аналитические определения и интерпретация данных .	187
Введение	187
Разложение проб	189
Предотвращение систематических ошибок	193
Пределы обнаружения элементов	195
Методы инструментального анализа образцов растений	196
Выбор аналитических методов для биомониторинга	201
Стандартные материалы	210
Оценка и обработка данных	214
<i>Литература</i>	218
Глава 7. Грибы и высшие растения как биомониторы следовых элементов в почве	221
Введение	221
Экофизиология грибов и их взаимодействие со следовыми элементами	223
Участие сапротрофных и микоризообразующих грибов в круговороте элементов	225
Накопление металлов макроскопическими грибами	229
Использование высших грибов в качестве биомониторов загрязнения почвы	234
Вклад почвы и воздуха в содержание следовых элементов в высших растениях	238
Накопление дикорастущими растениями металлов, поступающих из почвы	241
Перенос металлов из почв в культурные растения	245
Заклучение	250
<i>Литература</i>	251

Глава 8. Лишайники как биомониторы содержания следовых элементов в атмосфере	257
Введение	257
Поглощение и накопление элементов лишайниками	259
Устойчивость лишайников к накоплению металлов и выбор видов для биомониторинга	263
Сбор проб и аналитический протокол	266
Фоновые концентрации следовых элементов в лишайниках	270
Влияние субстрата на элементный состав лишайников	274
Корреляции между концентрациями следовых элементов в атмосферных выпадениях и лишайниках	278
Мониторинг следовых элементов с использованием трансплантированных лишайников	281
Дифференциация источников следовых элементов в лишайниках	283
Заключение	287
<i>Литература</i>	288
Глава 9. Мхи как пассивные и активные биомониторы микроэлементов	295
Введение	295
Экофизиология мхов и их устойчивость к металлам	297
Виды мхов, используемых для пассивного биомониторинга	300
Сбор и анализ образцов для пассивного биомониторинга	304
Распределение элементов и изменчивость их концентраций в пределах моховой дерновинки	307
Примеры широкомасштабных исследований и сети глобального биомониторинга с использованием мхов	314
Активный мониторинг находящихся в воздухе элементов с помощью «moss bags»	317
Использование торфяных профилей почв для реконструкции атмосферного загрязнения	322
Заключение	327
<i>Литература</i>	328
Глава 10. Высшие растения в мониторинге следовых элементов в воздухе	335
Введение	335
Осаждение элементов на поверхности листьев полога	337
Накопление и циклы элементов в лесных экосистемах	341
Биомониторинг выпадения элементов с помощью листьев растений	344
Пассивный мониторинг с использованием коры деревьев	352
Долгосрочный мониторинг загрязнения металлами с помощью годичных колец	357
Пристволовой сток элементов и их аккумуляция в подкروновых участках лесной подстилки	361
Заключение	365
<i>Литература</i>	365

Глава 11. Следовые элементы в пищевых цепях наземных сообществ	371
Введение	371
Влияние металлов на почвенных беспозвоночных	373
Влияние абиотических факторов на растения и деятельность растительных насекомых	375
Растительные позвоночные как индикаторы загрязнения среды металлами	378
Накопление элементов в наземных беспозвоночных	381
Накопление металлов травоядными позвоночными	394
Перенос металлов по пищевым цепям в наземных экосистемах	399
Заключение	405
<i>Литература</i>	406
Глава 12. Использование растений для восстановления загрязненных металлами земель	413
Введение	413
Влияние металлов, содержащихся в отходах горных и плавильных производств	415
Предотвращение процессов просачивания кислых шахтных вод и контроль над ними	419
Технологии биорекультивации выработанных шахт	422
Роль растений при создании искусственных ветландов	424
Фитоэкстракция металлов из загрязненных субстратов	429
Влияние отвалов заброшенных шахт и производств на здоровье населения и возможности их рекультивации	433
Рекультивация металлосодержащих отвалов in situ	436
Реконструкция верхнего слоя почвы	437
Зарастание восстановленных участков	440
Заключение	444
<i>Литература</i>	445
Статистические определения и формулы	450
Сокращения и аббревиатуры	451

Научное издание

Роберто Баргальи

БИОГЕОХИМИЯ НАЗЕМНЫХ РАСТЕНИЙ

Экофизиологический подход
к биомониторингу и биовосстановлению

Перевод с английского языка И. Н. Михайловой
под редакцией чл.-корр. РАН Н. С. Касимова

Подписано к печати 28.05.2005

Формат 62x94 1/8. Бумага офсет № 1, 80 г/м
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 30,0 п.л.

Тираж 700 экз.

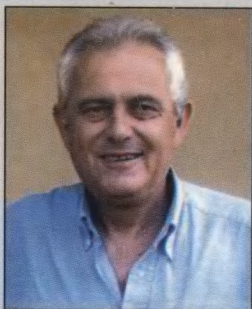
Тип. ВТИИ. Москва. Зак. № 165

Издательство ПК ГЕОС

Изд. лицензия *ИД № 01613 от 19.04.2000 г.*
125315, Москва, 1-й Амбулаторный пр., 7/3-114.

Тел./факс: (095) 152-19-14, тел. 230-80-92

E-mail: geos@ginras.ru



Роберто Баргальи

Родился 2 июля 1948 г. в Гроссето, Италия. В 1973 г. защитил диссертацию по специальности биология в университете г. Сиена. Доктор наук в области прикладной экологии, профессор факультета естественных наук Университета г. Сиены. Р. Баргальи занимается вопросами взаимодействия между биотическими и абиотическими компонентами наземных и водных экосистем и их возможными изменениями вследствие глобального изменения климата. В сферу его интересов входят также распределение и биоаккумуляция тяжелых металлов в воде, воздухе, отложениях, почвах, осадках сточных вод, производственных отходах и отвалах пород горнодобывающих предприятий. Р. Баргальи занимается переносом металлов в водных и наземных трофических цепях, биомониторингом и процессами биовосстановления на территориях, загрязненных металлами. Он является автором и соавтором более 160 научных публикаций. В Университете г. Сиены Р. Баргальи читает курсы лекций по морской биологии и экологии, а также по прикладной экологии, ведет семинары по биогеохимии тяжелых металлов, биомониторингу и биовосстановлению загрязненных территорий.

