

SRXRF в экологии

К. П. КУЦЕНОГИЙ

*Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3*

АННОТАЦИЯ

Дается краткий обзор результатов исследований атмосферных аэрозолей, полученных с использованием РФА СИ. Оценивается возможность этого метода для решения проблемы миграции элементов в различных биохимических циклах, оценки влияния техногенной нагрузки на здоровье человека и реконструкции палеоклимата.

Данная работа связана с проведением исследований в рамках проекта "Аэрозоли Сибири" [1]. Целью этого проекта является изучение закономерностей образования, трансформации и переноса аэрозолей в Сибирском регионе на локальном, региональном и глобальном уровнях для выяснения их источников и стоков, скорости миграции различных веществ и элементов и оценки их влияния на качество атмосферного воздуха, загрязнение растительности, почвы и воды, на здоровье людей и животный мир, на атмосферные процессы и климат.

Исследования атмосферных аэрозолей (АА) в Сибирском регионе были стимулированы крупным Международным проектом "Арктическая дымка", который посвящен изучению дальнего транспорта выбросов крупных промышленных центров Северного полушария в район Арктики. По результатам, полученным в рамках проекта "Арктическая дымка", от 20 до 50 % массовой концентрации промышленных примесей, попадающих в Арктику, связывалось с источниками, расположенными на территории бывшего СССР (Урал, Сибирь, Казахстан) [2, 3]. В 1991 г., к моменту начала проекта "Аэрозоли Сибири", в Северном полушарии работала система мониторинга за атмосферными аэрозолями, которая состояла из 22 станций наблюдений [4], но все они находи-

лись за пределами территории бывшего СССР. Поэтому для реализации проекта "Аэрозоли Сибири" была необходима организация мониторинга АА на территории Сибири. Для этой цели использовали систему геофизических и биологических стационаров Сибирского отделения Российской академии наук. Обзор основных итогов по изучению АА Сибири, полученных к концу 1997 г., изложен в [5].

В данном сообщении мы остановимся на вопросах определения с использованием SRXRF многоэлементного состава АА, измерения многоэлементного состава различных объектов окружающей среды, а также содержания различных элементов в животных и человеке.

Свойства АА зависят от их химического состава, который очень изменчив и многокомпонентен. Это обусловлено большим числом источников аэрозолей различной природы и сложными закономерностями их переноса атмосферными потоками. Поэтому определение многоэлементного состава частиц и изучение его пространственно-временного изменения широко используются для выяснения типов источников АА. Достаточно подробный обзор современных методов определения многоэлементного анализа АА, их преимуществ и недостатков приведен в работе [6]. Проводя сопоставление возможностей различных ядерно-физиче-

ских методов, автор отмечал перспективность SRXRF. К настоящему времени различные методические вопросы SRXRF рассмотрены в [7–9]. Конкретные результаты определения многоэлементного состава АА в различных регионах Западной Сибири и использования этих данных для выяснения источников АА в исследуемом регионе приведены в [10–14]. Что же удалось выяснить из многолетних исследований многоэлементного состава АА в Сибири?

1. Одновременные измерения в различных точках наблюдений, удаленных на сотни километров, показали, что: а) среднемесячный многоэлементный состав АА в Западной Сибири постоянен в любой сезон года на региональном уровне [11–14]; б) многоэлементный состав АА Сибири изменяется в зависимости от времени года и почвенно-климатических зон [11–13]. В летний период значительный вклад в формирование химического состава АА вносят частицы почвенно-эрозионного происхождения. Зимой значительная доля принадлежит аэрозолям антропогенного происхождения. Аэрозоли, образуемые крупными промышленными центрами, формируют глобальный фон в Северном полушарии [12]; в) несмотря на то что метод SRXRF позволяет одновременно определять до 30 и более элементов в составе АА, по интегральному многоэлементному составу методами многомерного статистического анализа удается выделить не более 5 типов источников (факторов). Анализ многоэлементного состава раз-

личных размерных фракций АА увеличивает число выделяемых источников в несколько раз [14]. В то же время анализ многоэлементного состава индивидуальных аэрозольных частиц позволяет идентифицировать до 10 типов источников при одновременном определении всего 12 элементов [15–17].

2. Факторный анализ различных размерных фракций АА показывает, что наряду с частицами почвенно-эрозионного типа в идентифицируемых типах источников (факторах) находятся и элементы с высоким коэффициентом обогащения (признак антропогенного источника) [14]. Одной из возможных причин этого может служить неоднородность состава частиц, образующихся при ветровой эрозии почв.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что химический состав АА в Сибири формируется многими источниками, состав которых очень неоднороден. Тип и мощность источников меняются по времени (сезоны) и в пространстве (почвенно-климатические зоны, неоднородность размещения различных индустриальных центров).

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих сделанные выводы. На рис. 1 представлена типичная зависимость временного изменения концентрации элементов, характеризующих аэрозоли, образуемые при ветровой эрозии почв в зимний период в степной зоне юга Западной Сибири. В верхней части рисунка показано, как изменяется среднесуточная

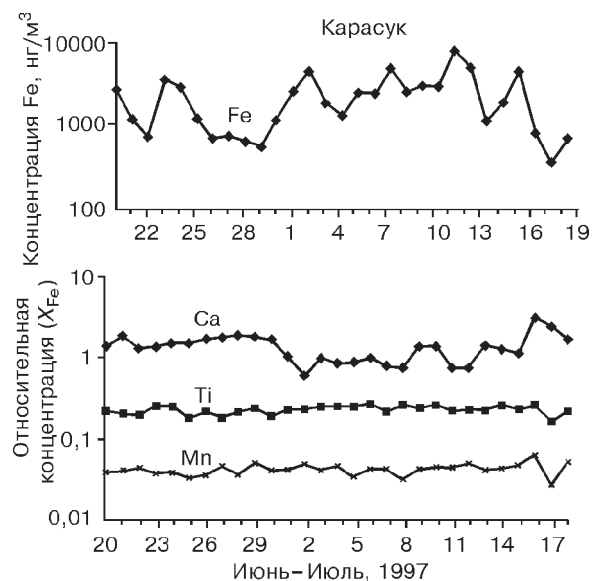
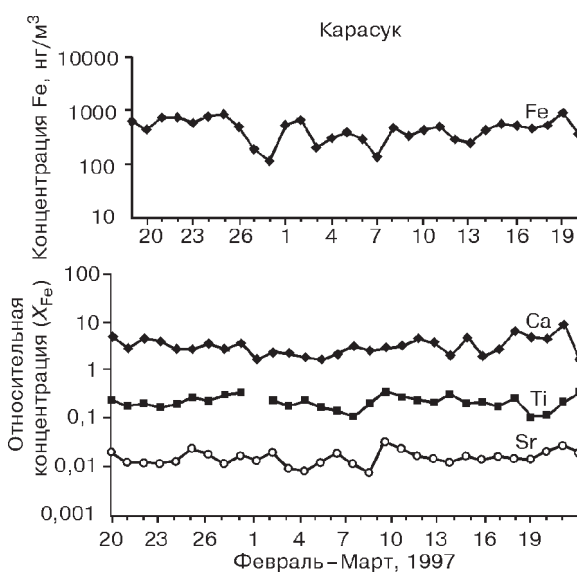


Рис. 1 и рис. 2. Временное изменение концентрации.

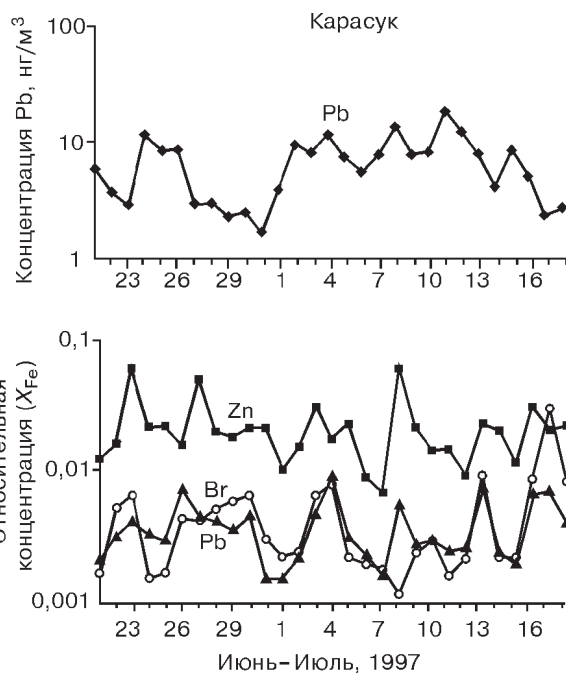
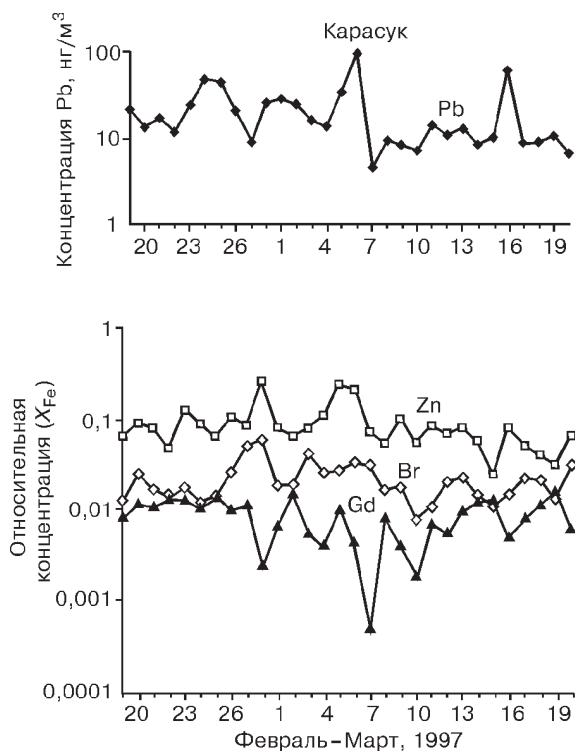


Рис. 3 и рис. 4. Временное изменение концентрации.

концентрация железа в течение месяца, в нижней части – изменение относительных концентраций Ca, Ti и Sr (по отношению к концентрации Fe). Из этих графиков видно, что в зимний период среднесуточная концентрация Fe за месяц изменяется более чем на порядок. Относительная концентрация элементов, составляющих основу минеральной компоненты почв (Ca, Ti, Sr), изменяется всего в несколько раз. Для летнего периода аналогичные закономерности представлены на рис. 2.

Видно, что в летний период из-за более интенсивной почвенно-ветровой эрозии увеличивается амплитуда колебания концентрации Fe. Диапазон колебаний среднесуточных концентраций железа в теплый период года составляет несколько десятков раз (почти 2 порядка). В то же время относительная концентрация Ca, Ti и Mn практически не увеличивается по сравнению с зимой. Для Ti колебания относительной концентрации почти незаметны. Это отражает тот факт, что в летний период вклад почвенно-эрозионного процесса в формирование химического состава АА в Сибири является одним из основных.

Совершенно иная картина временного изменения состава АА для источников техногенной

природы. Типичный пример – изменение среднесуточной концентрации Pb для зимнего (рис. 3) и летнего (рис. 4) периодов. Из сопоставления

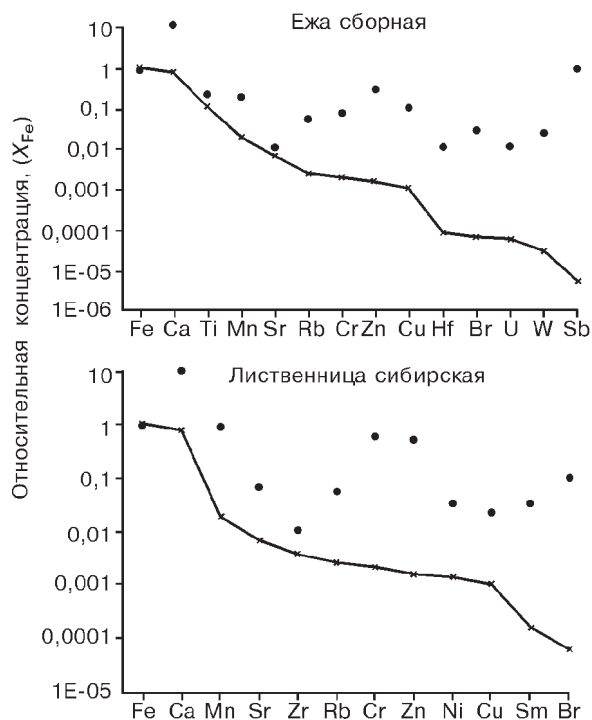


Рис. 5. Многоэлементный состав пыли растительности юга Западной Сибири.

верхних графиков рис. 3 и 4 видно, что амплитуда изменения массовой концентрации Pb зимой и летом примерно одна и та же, а для элементов, образующихся от антропогенных источников (Zn, Br, Gd), амплитуды изменения относительных концентраций соизмеримы с колебаниями концентрации Pb.

Это указывает на многообразие состава техногенных источников по сравнению с почвенно-эрозийными, а также на их различное месторасположение и время действия. Сравнение динамики изменения относительных концентраций Pb и Br в летний период (см. нижний график рис. 4) указывает на близость источника автомобильных выбросов. Приведем еще два примера использования многоэлементного состава АА при идентификации их природы. Так, результаты наших исследований специфических источников АА в Сибири показали, что в определенные периоды времени года значительный вклад в формирование состава АА вносят такие природные процессы, как цветение растительности [18] и лесные пожары [19]. На рис. 5 показан многоэлементный состав двух видов пыльцы типичных представителей древесной (лиственница сибирская) и травянистой (ежа сборная) растительности. По вертикальной оси на этом рисунке отложена относительная концентрация элементов (X_{iFe}). Точки показывают относительное содержание элементов в пыльцевых зернах. Сплошной кривой для сравнения нанесено кларковое содержание тех же элементов. Из представленных результатов видно, что многоэлементный состав растительности существенно отличается от состава земной коры. Для многих элементов, включая тяжелые металлы, относительная концентрация намного превышает их содержание в минераль-

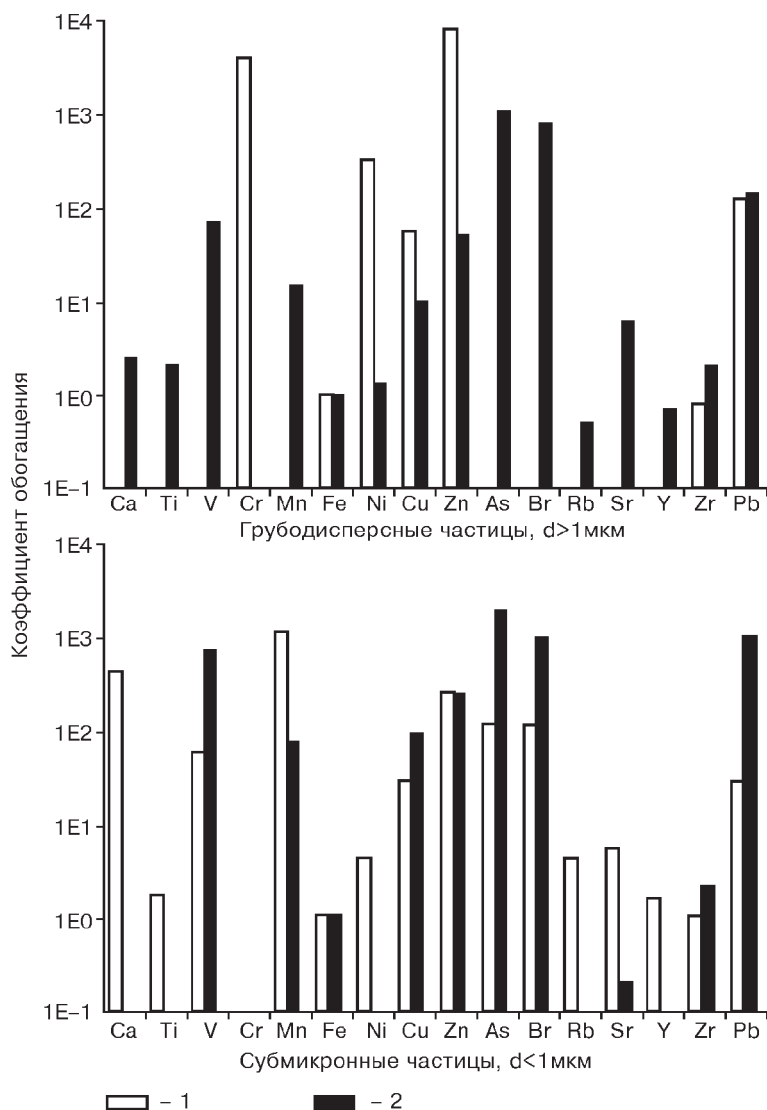


Рис. 6. Многоэлементный состав аэрозолей от крупного лесного пожара в Сибири. 1 – аэрозоли от лесного пожара, 2 – почвенно-эрозийные аэрозоли.

ной составляющей почвы. Поэтому данные подтверждают наш вывод о том, что критерий отнесения элементов с высоким коэффициентом обогащения к техногенным источникам в ряде случаев неоднозначен.

На рис. 6 светлыми столбцами показаны результаты определения многоэлементного состава грубодисперсных (coarse particles) ($d > 1$ мкм, верхний график) и субмикронных (fine particles) ($d < 1$ мкм, нижний график) частиц, отобранных из колонки крупного лесного пожара. Для сравнения на том же рисунке темными столбиками представлены типичные значения для фоновых атмосферных аэрозолей Сибири.

Из приведенных рисунков видно существенное различие в многоэлементном составе фоновых АА и аэрозольных частиц, образующихся при лесных пожарах. В частности, высокие коэффициенты обогащения в субмикронной фракции в аэрозолях от лесных пожаров наблюдаются для Са и Мп – типичных элементов почвенно-эрозионной составляющей.

Чтобы выяснить, как влияют АА на уровни загрязнения растительности, закономерности миграции различных элементов в биосфере, а также на животный мир и здоровье людей, были разработаны методики определения многоэлементного состава различных биологических объектов методом SRXRF. Для пылицы, торфяной колонки и крови разработана методика подготовки тонких образцов, в которых многоэлементный состав определялся техникой, используемой для анализа образцов атмосферных аэрозолей [18]. Для ряда биологических элементов методика получения тонких образцов невозможна. Поэтому была разработана методика определения многоэлементного состава с использованием толстых таблеток [20]. Рисунок 7 иллюстрирует сопоставимость результатов определения концентрации Fe в пылице ежи сборной на толстых образцах. Светлыми точками показаны результаты измерения концентрации Fe при использовании методики обработки, применяемой для тонких образцов. Темными квадратиками показаны корректные значения, полученные после введения необходимых поправок. Видно, что методика SRXRF позволяет корректно определять содержание искомого элемента при поверхностной плотно-

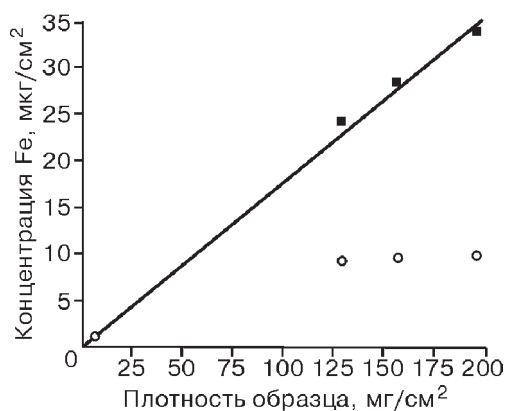


Рис. 7. Концентрация железа в зависимости от плотности образца пылицы ежи сборной.

○ – без учета перепоглощения; ■ – с учетом перепоглощения.

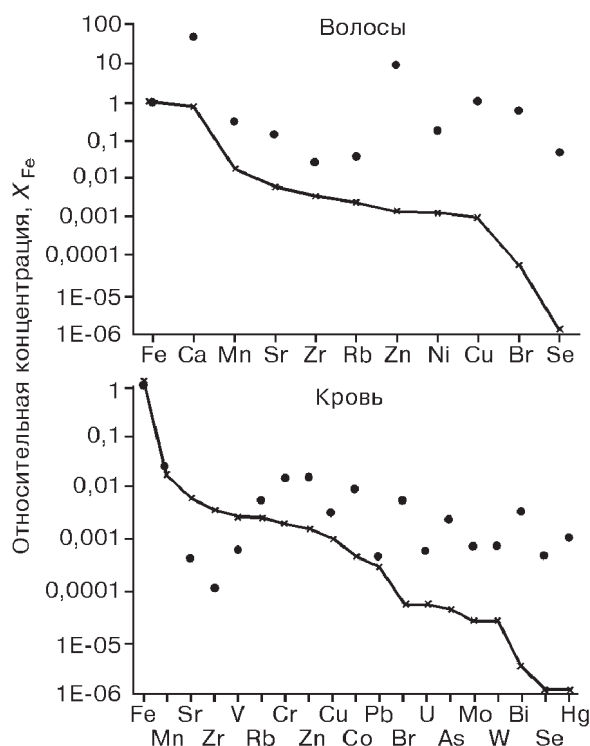


Рис. 8. Многоэлементный состав крови и волос человека.

сти до 200 мг/см². Этот метод был использован для измерения многоэлементного состава волос [21], а также для определения многоэлементного состава различных компонентов природных биоценозов [22].

На рис. 8 приведены примеры определения многоэлементного состава волос (верхний график) и крови (нижний график). Темными точками, как и на предыдущих рисунках, представлены результаты измерения относительного содержания элементов. Сплошной кривой нанесено кларковое содержание тех же элементов. В крови, например, относительное содержание Sv, Zr и V ниже, чем в минеральной составляющей земной коры. В волосах, как и в других биоконпонентах, содержание всех измеренных элементов выше, чем в земной коре. На рис. 9 приведена гистограмма распределения более 20 элементов растительных и животных сообществ в естественных березовом, дубовом и сосновом биоценозах. Из приведенного рисунка видно, что концентрация различных элементов в рассмотренных биоценозах меняется почти на 5 порядков. Эта закономерность является одной из типичных в исследованиях биогеохимической экологии [23–25].

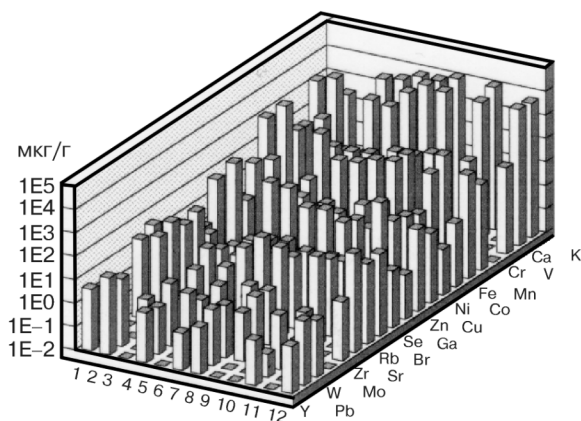


Рис. 9. Содержание исследуемых элементов от К до U в модельных живых организмах (по горизонтали) в экосистеме березового леса.

Названия организмов:

1 – Lumbricidae, 2 – *Lithobius* sp., 3 – *Lepidoptera* sp., 4 – *Pterostichus oblongopunctatus*, 5 – *Amara* sp., 6 – *Dactylis glomerata*, 7 – *Thalictrum minus*, 8 – *Aegopodium podagraria*, 9 – *Pinus sylvestris*, 10 – *Betula verrucosa*, 11 – *Quercus robur*, 12 – *Equisetum pratense*.

Таким образом, приведенные результаты использования SRXRF метода для определения многоэлементного состава атмосферных аэрозолей и различных составляющих биосферы показывают высокую значимость и эффективность данного метода в экологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Куценогий, *Оптика атмосферы и океана*, 1994, **7**: 8, 1015–1021.
2. L. A. Barrie. In R. J. Delmas (Ed.), *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, Series I: Global Environmental Change*, vol. 30, NATO ASI Series, 1995, 1.
3. K. Rahn, *Atmospher. Environ.*, 1985, **19**: 12, 1985.
4. L.A. Barrie, *Ibid.*, 1986, **20**: 12, 643.
5. К. П. Куценогий, П. К. Куценогий, *Химия в интересах устойчивого развития*, 1997, 5, 457–471.
6. W. Maenhant, *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res.*, 1990, B49, 518–532.
7. К. П. Куценогий, Г. А. Ковальская, А. И. Смирнова и др., *Оптика атмосферы и океана*, 1997, **10**: 7.
8. К. П. Koutsenogii, N. S. Bufetov, V. I. Makarov et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1998, A405, 572–573.
9. К. П. Куценогий, Г. А. Ковальская, А. И. Смирнова и др., *Оптика атмосферы и океана*, 1998, **11**: 7, 729–732.
10. К. П. Куценогий, Г. А. Ковальская, А. И. Смирнова и др., Там же, 1998, **11**: 6, 729–732.
11. К. П. Koutsenogii, V. I. Makarov, E. I. Kirov et al., *Chemical Composition of Atmospheric Aerosols on the South of Western Siberia. First Russian SETAC Symposium on Risk Assessment for Environmental Contamination*. St. Peterburg, Russia, 14–17 June 1998, 75.
12. К. П. Куценогий, Г. И. Ковальская, А. И. Смирнова и др., *Оптика атмосферы и океана*, 1998, **11**: 6, 625–631.
13. К. П. Куценогий, Г. А. Ковальская, А. И. Смирнова, Там же, 1997, **10**: 7, 820–827.
14. П. К. Koutsenogii, N. S. Bufetov, A. I. Smirnova, K. P. Koutsenogii, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1998, A405, 546–549.
15. X. ван Малдерен, Р. ван Грикен, Т. В. Ходжер и др., *Оптика атмосферы и океана*, 1994, **7**: 8, 1154–1162.
16. П. К. Куценогий, X. ван Малдерен, С. Хоорнаерт и др., Там же, 1996, **9**: 6.
17. H. Van Malderen, R. Van Grieken, N. Bufetov, K. Koutsenogii, *Envir. Sci. Technol.*, 1996, 30, 312–321.
18. В. В. Головкин, П. К. Куценогий, Е. И. Киров и др., *Оптика атмосферы и океана*, 1998, **11**: 6, 645–649.
19. К. П. Куценогий, Э. Н. Валендик, Н. С. Буфетов, В. Б. Барышев, *Сиб. экол. журн.*, 1996, **3**: 1.
20. Г. А. Ковальская, *Геохимия биосферы. II Международное совещание, посвященное памяти профессора А. И. Перельмана*, Новороссийск, 1999, 145–146.
21. Т. И. Савченко, О. В. Чанкина, Г. И. Ковальская и др., Там же, 178–179.
22. I. V. Stebaev, L. B. Pshenitzina, K. P. Koutsenogii et al., *First Russian SETAC Symposium on Risk Assessment for Environmental Contamination*. St. Peterburg, Russia, 14–17 June 1998, 75.
23. В. В. Ковальский, *Геохимическая экология*, М., Наука, 1974.
24. А. А. Кист, *Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии*, Ташкент, Фан, 1987.
25. А. Д. Покаржевский, *Геохимическая экология наземных животных*, М., Наука, 1985.

SRXRF in Ecology

К. П. KUTSENOGII

A brief review of results of studying atmospheric aerosols obtained using SRXRF is given. The possibility of applying this method to solution of the problem of migration of elements in various biochemical cycles, estimation of the influence of technogenous impact on human health, and reconstruction of paleoclimate is estimated.

