

УДК 543.2:582.32:574

Н. М. Омарова, А. К. Ташенов, М. У. Нуркасымова, А. К. Кокораева**Исследование состава мха – естественного биоиндикатора для мониторинга воздуха Восточно-Казахстанской области**

Приведены результаты определения химического состава мха Восточно-Казахстанской области (ВКО). Проведены следующие этапы исследования: заготовка растительного сырья; методика взятия пробы исследуемого материала для анализа; определение концентрации элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Разработаны способы сухого и мокрого озоления биоиндикатора. Сопоставлены результаты анализа мха, полученные методом ИСП-МС и методом инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА). Определена достоверность результатов анализа методом добавок и фотометрическим определением концентрации элементов.

Ключевые слова: мох-биоиндикатор, тяжелые металлы, Восточно-Казахстанская область, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), стандартные образцы, метод микроволнового разложения, сухое и мокрое озоление

Об авторах

Омарова Нурия Молдагалиевна – доцент кафедры химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. *E-mail:* omarova_nuriya@mail.ru. г. Астана, ул. Сатпаева 2.

Ташенов Ауезхан Карипханович – заведующий кафедрой химии, профессор Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Нуркасымова Махаббат Улановна – докторант Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Кокораева Айжуз Кокораевна – докторант Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева.

Промышленное загрязнение природной среды (воздуха) в зонах влияния крупных предприятий является в настоящее время серьезной экологической проблемой. Наиболее сильным и распространенным загрязнением является контаминация тяжелыми металлами. Техногенные источники тяжелых металлов многочисленны и разнообразны. Их особенностью является способность к формированию участков загрязнения с высокими концентрациями токсикантов. Наиболее крупными поставщиками тяжелых металлов являются химические предприятия, автотранспорт, бытовые котельные.

По мнению специалистов, загрязнение атмосферы – наиболее опасная форма загрязнения. Атмосферный воздух имеет неограниченную емкость и играет роль наиболее подвижного, химически агрессивного агента взаимодействия вблизи поверхности компонентов биосферы, гидросферы и литосферы. Атмосфера оказывает интенсивное воздействие не только на живой организм, но и на

гидросферу, почвенно-растительный покров, геологическую среду. Поэтому мониторинг и прогнозирование изменений атмосферного воздуха является все более актуальной проблемой с течением времени.

Воздух является весьма подвижной средой, и применение химических методов исследования его состава для решения задач мониторинга нерационально, т.к. требует либо установки большого количества автоматических станций, либо постоянного отбора проб с большой частотой (не менее 6 раз в сутки) по всей территории зоны защитных мероприятий (ЗЗМ).

Наилучшим способом решения этой проблемы является использование биологических индикаторов – аккумуляторов атмосферных выпадений. К таким биологическим объектам относится мох. Благодаря высокоразвитой поверхности моховой покров является хорошим сорбентом, а низкий уровень метаболизма способствует накоплению в биомассе многих веществ, в том числе тяжелых металлов. Вероятно, это связано с отсутствием у мхов высокоспециализированных покровных тканей и неспособностью большинства мохообразных ежегодно обновлять свой фото-

синтезирующий аппарат, подобно тому, как делают это цветковые растения, сбрасывая листву осенью. Возможно, также острота реакции мхов связана с небольшой массой их тела. Мхи не имеют корневой системы, и, следовательно, вклад других источников, кроме атмосферных выпадений, в большинстве случаев органичен. Применяя современные методы химического анализа, можно установить элементный состав атмосферных выпадений в месте сбора и количественно определить концентрацию того или иного химического вещества, накопленного мхом за определенный период времени. Использование мхов в качестве индикаторов атмосферного загрязнения имеет существенные преимущества перед традиционными методами, поскольку сбор образцов несложен, не требует дорогостоящей аппаратуры для пробоотбора воздуха и осадков; процесс сбора, транспортировка и хранение мха менее трудоемки.

В связи с тем, что формирование мохового покрова происходит в течение 2–5 лет, анализ биомассы может дать оценку уровня загрязнения атмосферы на различных участках изучаемой территории за этот период [1–3].

Процесс контроля безопасности природной среды – одна из важнейших задач человечества. Антропогенное влияние на природную среду является огромной, т.к. по мощности ее можно сравнить с естественными процессами геологии, и оно ежедневно возрастает на уровне научно-технического прогресса. Эти воздействия весьма значительны на территориях размещения больших городов, а также больших промышленных предприятий из-за накопления большого количества отходов, содержащих загрязняющие вещества, и на землях интенсивного сельскохозяйственного пользования при широком применении средств химизации в связи с внесением в почву несбалансированных чисел неодинаковых химических поллютантов, в том числе и чуждых природе.

Контроль и управление – это два важнейших вида деятельности охраны природной среды от негативного влияния человека. Выполнение одной из них, т.е. процесс организации в постоянном режиме наблюдения за благополучием природной среды должен обеспечить мониторинг.

Вредные последствия от влияния тяжелых металлов и радионуклидов на природную среду могут быть проявлены не сразу, т.к. большинству из них свойствен процесс аккумуляции.

Повышение показателей концентраций таких химических элементов в грунтовых водах, почвах может привести к замедлению роста сельскохозяйственных культур, деревьев. Аккумуляция таких элементов в живых системах практически приводит к негативному влиянию на здоровье последующих поколений. Это говорит о том, что необходимо проводить мониторинг воздушных выпадений элементов-поллютантов.

Приблизительно начиная с семидесятых годов предыдущего столетия в Западной части Европы с целью исследования атмосферных выпадений тяжелых металлов и радионуклидов применяется общая методика, которая была предложена учёными Скандинавии. Этот метод называется методом мхов-биомониторов, в котором для анализа используются виды мхов, распространенные в широком диапазоне на территориях, имеющих умеренный климат. Данные растения имеют отличительные особенности в своих строениях, поэтому обладают способностью превосходно аккумулировать следовые элементы из некоторых осадков и атмосферы. Различные виды мхов играют роль аналогов аэрозольных фильтров. По этой причине они представляют собой уникальные живые системы, т.к. их многоэлементный состав отлично показывает состояние воздуха. Они обладают широким распространением, а также отбор проб мхов является доступным и лёгким, что объясняет их универсальность в качестве объектов для изучения. Поскольку многоэлементный нейтронно-активационный анализ является самым подходящим аналитическим инструментом для решения поставленных задач работы, он был избран как основной метод анализа.

С середины девяностых годов двадцатого столетия в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) по программе Европейской комиссии по экологии, функционирующей благодаря ООН по атмосфере Европы «Атмосферные выпадения тяжелых металлов – оценки на основе анализа мхов-биомониторов», осуществляемой в пределах программы ООН о дальнем трансграничном переносе загрязнения атмосферы на дальние расстояния, проводятся исследования в некоторых регионах Российской Федерации, странах-участницах и неучастницах ОИЯИ.

Двадцать девятого января 2014 г. в Париж на двадцать седьмой сессии группы с определенной целью по растительным орга-

низмам была проведена церемония передачи обязанностей центра координации «Международной программы биомониторинга и оценки влияния поллютантов атмосферы на растительные организмы» от Англии к Российской Федерации, точнее в ОИЯИ. Внимание акцентировалось на том, что программа ООН по дальнему трансграничному переносу воздушных масс очень заинтересована в расширении его на такие кавказские страны, как Азербайджан, Армения, Грузия, кроме того на Республику Казахстан и страны Центральной Азии в дальнейшем.

Резкое возрастание промышленного производства, которое наблюдается последние годы, выявляет увеличение уровня техногенного воздействия на природные компоненты, тем более на здоровье людей. Исследование атмосферных выпадений тяжелых металлов и радионуклидов представляет собой одну из самых важных задач по охране природной среды, и этому направлению уже более сорока лет прилагаются усилия различных сообществ учёных в многочисленных странах мира [1–3]. Для процесса контроля качественного состава атмосферного воздуха сначала необходим элементарный анализ содержания аэрозольных частиц и выявление в этих же аэрозолях уровня химических элементов, признанных опасными для животных и растительных организмов.

Экологическая ситуация в Восточно-Казахстанской и Павлодарской области является кризисной. Увеличение числа промышленных предприятий, плачевные последствия полигона в регионе Семипалатинска, с проведением различных ядерных испытаний, объясняет большинство нежелательных загрязнений воды и почв, воздуха, в том числе нарушение водного режима. Все эти виды деятельности человека являются серьёзной проблемой, которая требует активного и немедленного вмешательства как на административном, так и на научно-исследовательском уровне.

Метод мхов-биомониторов с целью решения конкретных задач по экологии был применён в первый раз для выявления атмосферных выпадений тяжелых металлов и радионуклидов на территории Прииртышья Республики Казахстан, которая отличается весьма высоким уровнем загрязнения воздуха. Павлодарская и Восточно-Казахстанская области, в силу сложившегося на сегодняшний день социального и экономического развития, –

одни из наиболее неблагоприятных регионов Казахстана по состоянию природной среды. Усть-Каменогорск – один из загрязнённых городов республики, который является уникальной урбанизированной системой, перенасыщенной промышленными предприятиями разнообразной антропогенной ориентации. Существование немалого количества промышленных предприятий и высокая степень радиации обуславливают актуальность данных исследований.

Целью настоящей работы является количественное определение концентрации тяжелых металлов в образцах мхов и возможности использования их в качестве биоиндикаторов при мониторинге экологического состояния Восточно-Казахстанской области Казахстана.

Экспериментальная часть по отбору проб, их подготовке к анализу и результаты

В соответствии с общепринятой международной методикой [3] были собраны 30 проб мхов летом 2014–2015 гг., 28 проб – осенью и летом 2015–2016 гг. и 30 проб осенью и летом 2017 г.

Точки пробоотбора были выбраны на открытых местах вдали от деревьев, жилых объектов, крупных дорог, населённых пунктов. Радиус зоны обследования составил около 10 км. При сборе мха были использованы перчатки и полиэтиленовые пакеты. Масса сырого мха с каждой точки составляла не менее 3 кг. Пробы сортировались для исключения попадания посторонних растений и включений и усреднялись.

Растительный материал – мох после удаления инородных растительных материалов был высушен до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, а затем до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 30 °С в течение 48 часов. Образцы мха не промывались. Была подготовлена средняя проба, которая хранилась в банках с притертой пробкой [4].

Индуктивно связанная плазма, поддерживаемая в специальной горелке, возбуждает ионы из атомов вводимого образца. Далее ионы фокусируются ионно-оптической системой и попадают в анализатор масс-спектрометра *Varian ICP-MS-820*. Ионный поток затем попадает в детектор для количественной регистрации.

Данный метод определяет концентрации элементов на уровне от сотых долей нано-

граммов до сотен миллиграммов на литр ($1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-2}\%$). Достижимые пределы обнаружения, высокая чувствительность и избирательность метода ИСП-МС позволяет количественно определять в пробах растительного происхождения до 40–50 элементов в течение 2–3 минут (без учета времени пробоподготовки) [5].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой основана на применении индуктивно-связанной плазмы в качестве источника получения ионов, а также встроенного спектрометра с целью их разделения и детектирования. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой также делает возможным производить изотопный анализ определённых ионов. В данном исследовании этот метод использовался для определения меди, свинца, кадмия, серебра, цинка, кобальта, никеля, марганца, хрома, а также для сопоставления результатов анализа методами многоэлементного нейтронно-активационного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Индуктивно-связанная плазма является газом, который содержит существенные содержания электронов и ионов, благодаря чему обладает способностью электропроводности. Плазма, которая применяется в электрохимических испытаниях, почти электронейтральна, т.к. отрицательный заряд свободных электронов компенсируется положительным ионным зарядом. В такой плазме количество ионов с зарядом минус довольно невелико, а ионы с зарядом плюс в основном являются однозарядными. Соответственно, в любом объёме плазмы количество электронов и ионов приблизительно одинаковое.

В спектроскопии индуктивно-связанная плазма поддерживается в горелке, в состав которой входят 3 концентрические трубки. Такие трубки часто изготавливаются из кварца. Через катушку индуктивности, внутри которой находится конец горелки, протекает радиочастотное электричество. Поток газа, обычно от 26 до 34 л/мин, продувается между двумя внешними трубками. На короткий промежуток времени пропускается электрическая искра, чтобы образовались свободные электроны в потоке аргона. Образовавшиеся свободные электроны взаимодействуют с магнитным полем (радиочастотным) катушки. Ускоренные электроны сталкиваются с ато-

мами газа аргона, вследствие чего иногда атомы газа теряют один из своих электронов, который сразу же после образования тоже начинает ускоряться в меняющемся магнитном поле. Этот процесс протекает до того момента, пока рекомбинация электронов с ионами газа не компенсируется количеством вновь образовавшихся электронов. В итоге появляется среда, которая в основном состоит из атомов газа с весьма небольшой концентрацией ионов газа аргона и свободных электронов. Температура образовавшейся плазмы достигает десяти тысяч градусов Кельвина.

Индуктивно-связанная плазма может удерживаться внутри горелки, т.к. поток аргона, который находится между двумя внешними трубками, служит для удерживания данной плазмы подальше от стенок горелки. А второй поток газа, примерно один л/мин, часто пропускается между средней и центральной трубками, который служит для удерживания плазмы подальше от конца центральной трубы. Третий поток газа, тоже примерно один л/мин, подаётся через внутреннюю часть центральной трубы, который проходит через плазму. При этом он формирует канал более холодный в сравнении с окружающей плазмой, однако все ещё значительно горячее в сравнении с химическим пламенем. Образец, на котором проводится анализ, помещают в центральный канал, часто в виде аэрозоля, который получают во время пропускания жидкости сквозь распылитель.

Поскольку частицы распыляемого образца попадают в центральный канал индуктивно-связанной плазмы, они испаряются, также, как и частицы, которые были прежде растворены в нём, а затем распадаются на атомы. При такой температуре существенное число атомов многих элементов ионизуется и переходит в состояние однозарядного иона.

Полученную пробу измельчали, взвешивали и помещали в фарфоровые тигли с крышками и озоляли в муфельной печи в течение 6–7 часов при температуре 400–450 °С.

Для приготовления аналитических образцов применяли метод микроволнового разложения. Метод основан на минерализации проб растений в герметично замкнутом объёме аналитического автоклава при воздействии повышенной температуры и давления.

Навеску пробы (около 2 г) помещали во фторопластовую реакционную ёмкость, приливали последовательно по 5 мл азотной

кислоты. Автоклав герметизировали и помещали в микроволновую печь и разлагали пробу, используя программу разложения, рекомендованную производителем печи. Полученный раствор переносили во фторопластовый стакан (объем 50 мл), помещали на электрическую плитку и выпаривали до влажных солей. Затем во влажные соли приливали 2 мл концентрированной серной кислоты, нагревали до растворения осадка, далее охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерную полиэтиленовую пробирку (объемом 25–30 мл). Промывали стакан 10–15 мл бидистиллированной водой и доводили до объема 20 мл. Те же операции проводили с холостой пробой. Для измерения методом ИСП-МС полученный раствор разбавляли в 10 раз.

Для сведения к минимуму уровня лабораторного фона все операции по подготовке образцов к измерениям и сами измерения проводили в чистом помещении, в котором не скапливается пыль. Для анализа низких концентраций загрязнения из окружающей среды являются основным фактором, ограничивающим пределы обнаружения и определения методом ИСП-МС. Для подготовки образцов пользовались сосудами из фторопласта. Используемые для пробоподготовки фторопластовые посуды тщательно промывали в ультразвуковой ванне в разбавленной (1:1) азотной кислоте и трижды ополаскивали деионизированной водой. Для временного хранения образцов и рабочих градуировочных растворов пользовались одноразовой посудой из полипропилена.

Рабочие стандартные растворы готовили путем смешивания нескольких опорных многоэлементных стандартных растворов для масс-спектрометра *Varian ICP-MS-820*. Для калибровки спектрометра использовали два-три рабочих стандартных растворов, содержащих по 10, 40 и 100 мкг/л всех элементов. Рабочие стандартные растворы использовали в течение 3–5 дней после их приготовления.

Многоэлементные стандартные растворы готовили из стандартных образцов для проб растений, производимых агентствами по стандартным образцам (*NCCRM* – Китай, *NIST* – США, *IRMM* – Объединенная Европа, *NIES* – Япония), а также специализированными фирмами (*Bio-Rad*, *Seronorm*, *Sigma-Aldrich*, *Merck* и др.).

Точность результатов анализа проверяли методом стандартных добавок. Для

этого отбирали две пробы и добавляли растворы стандартного образца таким образом, чтобы содержание определяемого элемента увеличилось по сравнению с исходным на 50–150%. Каждую пробу анализировали в точном соответствии с прописью методики.

Необходимые режимы работы масс-спектрометра устанавливали в соответствии с рекомендациями производителя.

Для проверки достоверности (правильности) результатов анализа в золях мха определяли содержание железа, меди, свинца, кадмия, цинка, магния, марганца, кальция фотометрическим [6] и калия и натрия – пламенно-фотометрическими методами в соответствии ГОСТ 26185-84 [7]. Для этого образцы мха переводили в золу сухим и мокрым озолением [7].

Сухое озоление: воздушно-сухую навеску мха прокаливали в муфельной печи при температуре 450–500 °С (температуру поднимали постепенно) в фарфоровой чашке в течение 2–3 часов до постоянной массы (при более высокой температуре происходила потеря ряда элементов – фосфора, хлоридов калия и натрия). Зола имела светло-серую окраску.

Мокрое озоление: метод основан на окислении органических веществ окислителями – смесью концентрированных азотной и серной кислот. На основе эксперимента нами было подобрано соотношение кислот. Навеску воздушно-сухого образца помещали в колбу Кьельдаля, приливали рассчитанное количество концентрированной азотной кислоты и оставляли под тягой на ночь. Затем нагревали на плитке до прекращения выделения бурых паров оксидов азота и после охлаждения приливали концентрированной серной кислоты. Для контроля за концом озоления в охлажденную колбу приливали осторожно по стенкам колбы холодной дистиллированной воды, если раствор оставался бесцветным и не выделялись бурые пары, озоление считалось законченным. При появлении зеленовато-желтого оттенка озоление продолжали. После окончания озоления раствор количественно переносили в мерную колбу, доводили до метки и взбалтывали. В этом растворе определяли зольные элементы.

Этот метод длительнее сухого озоления. С другой стороны, кальций удобнее определить после сухого озоления, т.к. при мокром озолении с серной кислотой образуется труднорастворимый осадок. Кальций определяли после растворения его в соляной кислоте.

Обработка результатов измерений.

Аналитические сигналы обрабатывались программным обеспечением масс-спектрометра, основываясь на построенных калибровочных линейных регрессиях, рассчитанных методом наименьших квадратов, с учетом коррекции фона, сигнала внутренних стандартов. Результат определения каждого элемента представлялся как среднее из нескольких (не менее двух) параллельных измерений анализируемого образца.

Результаты измерений отображались на мониторе, распечатывались и сохранялись в виде файла на жестком диске компьютера.

В табл. 1 представлены сравнительные результаты ИСП-МС анализа образцов мха после микроволнового разложения и ИНАА [8], а также приведены значения медианы элементов, содержащихся во мхах Казахстана и Норвегии [9].

Таблица 1. Результаты ИСП-МС анализа образцов мха после микроволнового разложения и ИНАА, мкг/г

Наименование химического элемента	Результаты ИСП-МС анализа (Казахстан)	Результаты ИНАА (Казахстан) [8]	Диапазон содержаний элементов в Норвегии [9]
Натрий, Na	820,41	760,4	–
Магний, Mg	2723,62	2627,3	940–2370
Алюминий, Al	2999,34	3879,5	67–820
Кремний, Si	–	19933,5	–
Калий, K	6549,91	6667,5	–
Кальций, Ca	5852,53	5643,5	1680–5490
Мышьяк, As	3,28	3,195	0,020–0,505
Барий, Ba	38,88	44,38	5,6–50,5
Марганец, Mn	232,11	234,115	22–750
Кобальт, Co	0,96	1,5261	–
Никель, Ni	3,81	4,1415	–
Медь, Cu	65,74	–	–
Цинк, Zn	68,72	55,745	7,9–173
Стронций, Sr	9,15	29,555	–
Титан, Ti	–	259,96	12,4–66,4
Свинец, Pb	296,53	–	–
Железо, Fe	181,5	2815	77–1370
Хром, Cr	–	9,406	–
Фосфор, P	17,13	–	–
Селен, Se	0,11	0,306	–
Кадмий, Cd	–	–	0,025–0,171
Ванадий, V	–	7,374	0,39–5,1

Как видно из табл. 1, содержание концентраций элементов, определенных методами ИСП-МС и ИНАА, показало их близкие значения, что указывает на высокую чувствительность и достоверность результатов метода ИСП-МС.

Так как основным требованием к ИСП-МС является полное переведение в раствор элементов, то химическая пробоподготовка является основной стадией, определяющей правильность всего анализа в целом. Надо отметить, что использованный нами метод микро-

волнового разложения, используемый для пробоподготовки, обладает следующими преимуществами: высокой производительностью разложения; более полным окислением органической матрицы; уменьшением потерь летучих элементов при разложении; существенным сокращением времени разложения и уменьшением расхода химических реактивов.

В табл. 2 приведены результаты фотометрического анализа мха при сухом озонении.

Таблица 2. Результаты фотометрического (пламенно-фотометрического) анализа состава мха при сухом озонении, мг/г сухого вещества

Наименование химического элемента	Ca	K	Na	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd
Содержание химического элемента	5,93	6,67	0,89	2,67	0,25	2,77	0,07	0,07	0,31	0,05

Как видно из табл. 2, результаты ИСП-МС анализа образцов мха также хорошо согласуются с данными фотометрического анализа.

По исследованию мировых государств, в рейтинге самых экологически чистых стран мира на четырнадцатой позиции находится Норвегия [10]. Сравнение концентраций тяжелых элементов в образцах мха Восточно-Казахстанской области показало повышенные значения для большинства элементов (Fe, Ti,

V, As, Mg, Al, Ca) (табл. 1). Полученные данные по накоплению токсичных элементов исследуемыми образцами мха свидетельствуют о неблагоприятной обстановке региона. Антропогенные воздействия на экосистему усиливаются.

Повышение концентраций металлов в исследуемых образцах, по-видимому, обусловлено состоянием промышленного загрязнения в этой области (табл. 3).

Таблица 3. Потенциальные источники загрязнения в Восточно-Казахстанской области Казахстана

Промышленность	Тип производства	Загрязняющие элементы
Металлургия	Казцинк	Pb, Zn, Cu, Cd, Ag, Se, Te, Hg, In, Ce, As
	Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат	Ti, Mg, Zr, Nd
	Объединение «Востокказмедь»	Cd, As, Cl, Sb, Pb, Zn, Re, Bi
	Ульбинский металлургический завод (УМЗ)	Nb, Ti, Ta, Zr, W, Y, Al, Be, Cu, U
Машиностроение	Востокмашзавод	Fe, Mn, Al
	АО «Усть-Каменогорский арматурный завод»	Si, Cu, Zn, Pb
	АО «Семипалатинский машзавод»	Fe, Mn, Al, Cr, Ti

Проведенное исследование показывает, что биомониторинг мхов атмосферного выпадения тяжелых металлов является эффективным методом изучения воздушных выпадений в Казахстане. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является высокочувствительным многоэлементным анализом и может быть использован при анализе объектов растительного происхождения.

Библиографический список

1. Ruhling, A. Heavy metal deposition in Scandinavia / A. Ruhling, G. Tyler // *Water, Air and Soil Pollution*. – 1973. – № 2. – P. 445–455.
2. Harmens, H. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some «hotspots» remain in 2010 / H. Harmens, Norris D.A., Sharps K. [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2015. – № 200. – P. 93–104.
3. Harmens, H. Heavy metals, nitrogen and POPs in European mosses: 2015 survey / H. Harmens, M.V. Frontasyeva // *Monitoring manual International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*. – 2015. – P. 4–7.
4. Steinnes, E. The use of mosses as monitors of trace element deposition from the atmosphere in Arctic regions: a feasibility study from Svalbard / E. Steinnes,

L.B. Jacobse // *Norsk Polar institutt Report Series*. Oslo. – 1994. – № 88. – P. 250.

5. Карандашев, В. К. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / Карандашев В.К., Туранов А.Н. [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 12–22.

6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – Москва : Химия, 1989. – 448 с.

7. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. – Москва : Стандарт, 1984. – 53 с.

8. Фронтасьева М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. – 2011. – Т. 42, № 2. – С. 636–716.

9. Steinnes, E. Atmospheric deposition of heavy metals in Norway, National moss survey 2015 / E. Steinnes, H.Th. Uggerud, K.A. Pfaffhuber, T. Berg (NTNU) // *Norwegian Environment Agency*. – 2017. – P. 55.

10. Индекс экологической эффективности. Полный отчет и анализ. Йельский центр экологической политики и права при Йельском университете. – URL: <https://nonews.co/directory/lists/countries/ecology> - открытый доступ (дата обращения: 19.12.2018).